

67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

 EuChemS
European Chemical Society



W R O C Ł A W

22-26.09.2025



*Zbudujmy mosty,
do nowych odkryć*

MATERIAŁY ZJAZDOWE



Politechnika Wrocławska



Uniwersytet
Wrocławski



UNIwersytet
PRZYRODNICZY
WE WROCŁAWIU

Wydawca:

Polskie Towarzystwo Chemiczne

ul. Freta 16

00-227 Warszawa

Opracowanie redakcyjne:

Agata Pucek-Kaczmarek

Tomasz Olszewski

Projekt okładki:

Adrian Kowaliński

ISBN 978-83-60988-45-9

Szanowni Państwo,

*W tym roku 67. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego odbywa się we Wrocławiu – stolicy Dolnego Śląska, znanej również jako „miasto stu mostów”. Hasło tegorocznego Zjazdu „**Zbudujmy mosty do nowych odkryć**” odwołuje się zarówno do symboliki Wrocławia, jak i do idei współpracy. Mosty stanowią metaforę łączenia różnych dziedzin nauki, budowania relacji oraz przełamywania barier. Wrocław, miasto różnorodności kulturowej i intelektualnej, jest idealnym miejscem do tworzenia pomostów między naukowcami z uczelni, młodymi badaczami oraz przedstawicielami przemysłu.*

Organizatorami Zjazdu są największe wrocławskie uczelnie: Politechnika Wrocławska, Uniwersytet Wrocławski oraz Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, które wspólnie tworzą doskonałą przestrzeń do wymiany wiedzy i doświadczeń.

Program Zjazdu obejmuje tradycyjnie wykłady plenarne Laureatów prestiżowych Medalii przyznawanych przez PTChem, obrady w sekcjach oraz „Forum Młodych”. Zjazd jest wspaniałą okazją do integracji środowiska chemików z całej Polski. W części towarzyskiej odbędzie się przyjęcie w holu Gmachu Głównego Politechniki Wrocławskiej, uroczysty bankiet w Hali Stulecia oraz spotkanie w Strefie Kultury Studenckiej Politechniki Wrocławskiej dla Sekcji Młodych. W części kulturalnej Uczestnicy będą mieli okazję obejrzeć premierowy spektakl w Operze Wrocławskiej.

Niech wrocławskie mosty – symbol łączenia ludzi, idei i pokoleń – staną się inspiracją do podejmowania nowych wyzwań, nawiązywania współpracy i odkrywania nieznanego, a tegoroczne najważniejsze spotkanie chemików z całej Polski będzie nie tylko okazją do wymiany naukowych osiągnięć, lecz także szansą na budowanie trwałych więzi, które zaowocują w przyszłości.

Serdecznie witam we Wrocławiu!

Wspólnie zbudujmy mosty do przyszłości chemii!

*Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego
67. Zjazdu Naukowego PTChem
dr hab. inż. Tomasz Olszewski, prof. PWr*

Komitet Honorowy

prof. dr hab. Robert Pietrzak

Prezes PTChem

prof. dr hab. Izabela Nowak

Prezes PTChem w latach 2019-2024

prof. dr hab. inż. Jerzy Błażejowski

Prezes PTChem w latach 2016-2018

prof. dr hab. Bogusław Buszewski członek rzeczywisty PAN

Prezes PTChem w latach 2010-2015

prof. dr hab. inż. Paweł Kafarski

Prezes PTChem w latach 2005-2009

prof. dr hab. Zbigniew Galus

Prezes honorowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego

prof. dr hab. Piotr Młynarz

Prorektor ds. Organizacji i Infrastruktury, Politechnika Wrocławska

dr hab. inż. Piotr Rutkowski, prof. PWr

Dziekan Wydziału Chemicznego, Politechnika Wrocławska

dr hab. Marcin Sobczyk, prof. UWr

Dziekan Wydziału Chemii, Uniwersytet Wrocławski

prof. dr hab. Dr h.c. Krzysztof Kubiak

Rektor Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu

dr hab. inż. Barbara Żarowska, prof. UPWr

Dziekan Wydziału Biotechnologii i Nauk o Żywności, Uniwersytet
Przyrodniczy we Wrocławiu

prof. dr hab. Piotr Biler członek rzeczywisty PAN

Prezes Oddziału Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

dr Tomasz Janoś

Dyrektor Wrocławskiego Centrum Akademickiego

Komitet Naukowy

Przewodniczący:

prof. dr hab. Łukasz John (UWr)

prof. dr hab. Rafał Latajka (PWr)

Członkowie:

prof. dr hab. Remigiusz Bąchor, prof. UWr

prof. dr hab. Wojciech Bartkowiak (PWr)

dr hab. inż. Urszula Bazylińska, prof. PWr

dr hab. Paweł Bernard, prof. UJ

prof. dr hab. inż. Łukasz Berlicki (PWr)

prof. dr Małgorzata Biczysko (UWr)

dr hab. inż. Wojciech Bury, prof. UWr

dr inż. Ida Chojnacka (PWr)

prof. dr hab. Marzena Dzida (UŚ)

dr hab. inż. Anna Dzimitrowicz, prof. PWr

dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO

prof. dr hab. Jolanta Ejfler (UWr)

dr hab. Agnieszka Feliczak-Guzik, prof. UAM

dr Piotr Filipiak (UAM)

prof. dr hab. inż. Paula Gawryszewska-Wilczyńska (UWr)

dr hab. inż. Robert Góra, prof. PWr

dr hab. Janusz Gregoliński (UWr)

prof. dr hab. Marcin Hoffmann (UAM)

dr hab. Dagmara Jacewicz, prof. UG

prof. dr hab. inż. Beata Kolesińska (PŁ)

dr hab. Maria Korabik, prof. UWr

dr inż. Karolina Kordek-Khalil (PWr)

dr hab. inż. Rafał Kowalczyk, prof. PWr

prof. dr hab. inż. Marek Kowalczyk (CMPiW PAN)

prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński (PW)

prof. dr hab. Artur Michalak (UJ)
prof. dr hab. Krzysztof Miecznikowski (UWr)
dr Maciej Modzel (UWr)
prof. dr hab. inż. Jarosław Myśliwiec (PWr)
prof. dr hab. Agnieszka Nosal-Wiercińska (UMCS)
dr hab. Piotr Nowicki, prof. UAM
prof. dr hab. Kazimierz Orzechowski (UWr)
mgr Alicja Pawlak (UMCS)
prof. dr hab. Robert Pietrzak (UAM)
dr hab. inż. Agnieszka Pladzyk, prof. PG
dr hab. inż. Izabela Polowczyk, prof. PWr
dr hab. Paweł Rodziewicz, prof. UJK
prof. dr hab. inż. Magdalena Rowińska-Żyrek (UWr)
dr inż. Iwona Rutkowska, prof. PWr
prof. dr hab. inż. Marcin Sieńczyk (PWr)
prof. dr hab. Sławomira Skrzypek (UŁ)
dr hab. Katarzyna Szarłowicz, prof. AGH
prof. dr hab. Sławomir Szafert (UWr)
dr hab. inż. Konrad Szustakiewicz, prof. PWr
dr hab. Bartosz Szyszko, prof. UWr
prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szyrkowska-Jóźwik (PŁ)
prof. dr hab. Małgorzata Wiśniewska (UMCS)
dr hab. Jacek Wojaczyński (UWr)
dr hab. inż. Agnieszka Wojciechowska, prof. PWr
dr hab. inż. Elwira K. Wróblewska, prof. ZUT
dr hab. Katarzyna Ślepokura (UWr)

Komitet Organizacyjny

Przewodniczący:

dr hab. inż. Tomasz Olszewski, prof. PWr

Wiceprzewodnicząca :

dr hab. Mariola Kuczer (UWr)

Członkowie:

dr hab. inż. Urszula Bazylińska, prof. PWr, **kontakt ze sponsorami**

dr hab. inż. Witold Gładkowski, prof. UPWr, **noclegi w akademikach**

mgr inż. Adrian Kowaliński (PWr), **oprawa graficzna**

dr hab. Maria Jerzykiewicz, prof. UWr, **koordynacja Zjazdu na UWr**

dr inż. Anna Leśniewicz (PWr), **biuro Zjazdu**

dr Barbara Łydźba-Kopczyńska, prof. UWr, **noclegi w hotelach**

dr inż. Agata Pucek-Kaczmarek (PWr), **rejestracja, książka abstraktów**

dr hab. inż. Sylwia Ronka, prof. PWr, **imprezy towarzyszące, catering**

dr Aleksandra Włoch (UPWr), **noclegi w akademikach**

dr hab. inż. Filip Boratyński, prof. UPWr

dr hab. inż. Anna Chojnacka, prof. UPWr

dr hab. inż. Piotr Jamróz, prof. PWr

dr inż. Michał Jewgiński (PWr)

dr inż. Agnieszka Krawczyk-Łebek (UPWr)

dr hab. inż. Marcelina Mazur, prof. UPWr

dr inż. Iwona Rutkowska, prof. PWr

Sponsorzy i Wystawcy

Nazwa	Rodzaj sponsoringu
Bionovo	Diamantowy Sponsor
Asseco Data Systems S.A.	Platynowy Sponsor
Shimpol	Platynowy Sponsor
LPP Equipment	Złoty Sponsor
Merck	Złoty Sponsor
Witko	Złoty Sponsor
Chemland	Srebrny Sponsor
Elsevier	Srebrny Sponsor
Labsoft	Srebrny Sponsor
Polygen	Srebrny Sponsor
Altium	Wystawca
Chemat	Wystawca
DIAG-MED (Bruker Daltonics)	Wystawca
Jasco	Wystawca
Merazet	Wystawca
nLAB	Wystawca
PWN	Wystawca

Sponsorzy 67. Zjazdu PTChem

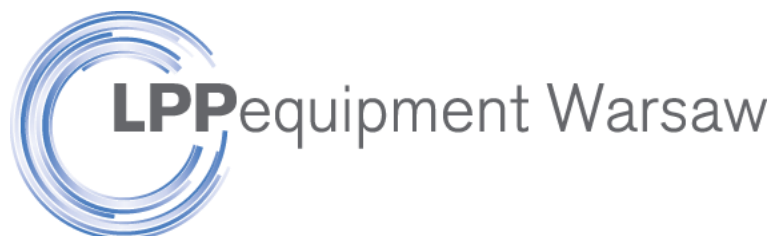
Sponsor Diamentowy



Sponsor Platynowy



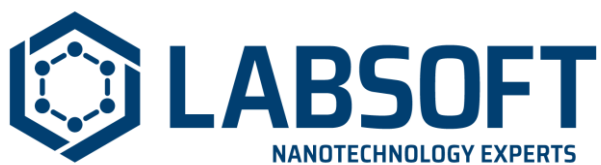
Sponsor Złoty



MERCK



Sponsor Srebrny



Wystawcy



Diag-Med - autoryzowany dystrybutor firmy Bruker Daltonics



ABL&E-JASCO Polska Sp. z o.o.





Bionovo to sprawdzony dostawca sprzętu i materiałów dla laboratoriów naukowych, medycznych, przemysłowych oraz edukacyjnych.

Nasza oferta obejmuje:

- końcówki do pipet, probówki, płytki PCR
- szkło i plastiki laboratoryjne
- pipety automatyczne i dozowniki
- mieszadła magnetyczne i mechaniczne
- vortexy, homogenizatory, wirówki i termocyklery
- mierniki fizykochemiczne oraz akcesoria
- wagi precyzyjne i wagosuszarki
- filtry i akcesoria do chromatografii
- odczynniki chemiczne i biologiczne
- środki ochrony indywidualnej oraz testy diagnostyczne

Nie tylko dystrybuujemy sprzęt laboratoryjny — aktywnie wspieramy naszych klientów w doborze odpowiednich rozwiązań. Na platformie **bionovo.pl** prezentujemy i szczegółowo opisujemy oferowany asortyment: od urządzeń dedykowanych konkretnym zastosowaniom badawczym i technologicznym, po materiały eksploatacyjne niezbędne w codziennej pracy laboratoryjnej. Jesteśmy autoryzowanym dystrybutorem wielu marek np. Eppendorf, Sarstedt, Duran i wielu innych.

Zaufaj pasji, doświadczeniu i rzetelności — wybierz Bionovo jako partnera w rozwoju Twojego laboratorium.

www.bionovo.pl

BIONOVO

ul. Nowodworska 7, 59-220 Legnica



Symulatory VR – technologia, która zmienia sposób nauczania

Symulatory wirtualnej rzeczywistości wspierają wykładowców w prowadzeniu nowoczesnych i angażujących zajęć, jednocześnie wzmacniając innowacyjny wizerunek uczelni i jej przewagę konkurencyjną. To doskonałe uzupełnienie laboratoriów, które umożliwia studentom lepsze przygotowanie do ćwiczeń, zrozumienie złożonych procesów chemicznych oraz bezpieczne przeprowadzanie doświadczeń, często niemożliwych do realizacji w rzeczywistych warunkach.

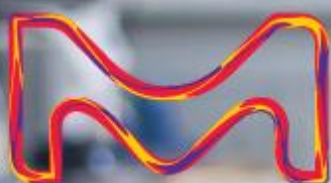
assecO

dlauczelni.assecods.pl

MERCK

chemistry Essentials

Kod promocji: IGW
Ważny do: 31.12.2025



Dział Life Science
firmy Merck
działa pod nazwą
MilliporeSigma
w Stanach
Zjednoczonych i
Kanadzie.

Supelco®

Analytical Product

Sigma-Aldrich®

Lab & Production Materials

Skontaktuj się z nami:



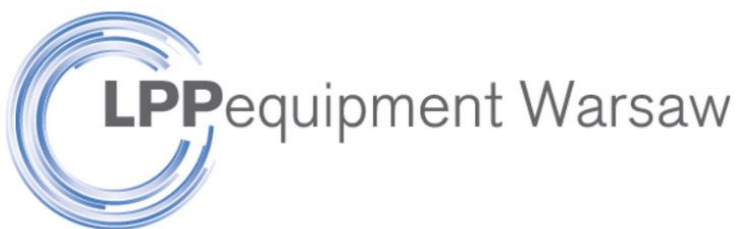
+48 22 723 00 96



info.pl@lpp-equipment.pl



www.lpp-equipment.pl



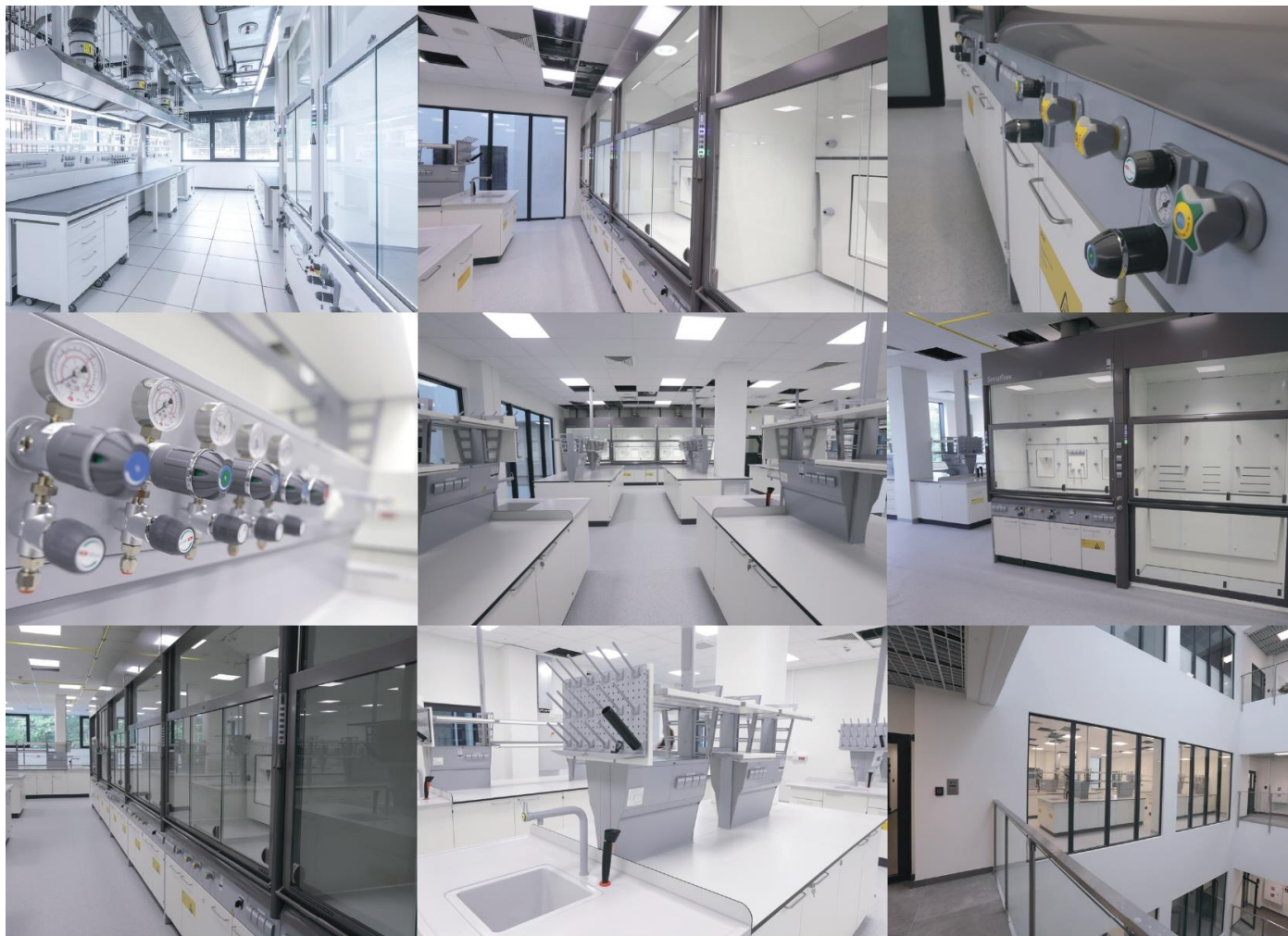
LPP Equipment

Dystrybutor sprzętu
do skali **Laboratoryjnej,**
Pilotażowej i Przemysłowej.

W naszej ofercie:

- ✧ Reaktory ciśnieniowe i szklane
- ✧ Wyparki laboratoryjne
- ✧ Chromatografia Flash i preparatywna
- ✧ HPTLC – cienkowarstwowa chromatografia wysokiej rozdzielczości
- ✧ Bioreaktory i fermentory
- ✧ Liofilizatory (suszarki sublimacyjne)
- ✧ Suszarki rozpyłowe
- ✧ Mieszalniki i homogenizatory
- ✧ Młyny strumieniowe
- ✧ Aparaty do Kjeldahla i Soxhleta
- ✧ Spektroskopia NIR i NIR on-line





Laboratoria przyszłości zaczynają się tutaj

Od ponad 35 lat wspieramy polską naukę i przemysł, dostarczając kompletne rozwiązania do laboratoriów badawczych, dydaktycznych i przemysłowych. Łączymy doświadczenie z pasją do innowacji, aby wspólnie z naszymi Partnerami tworzyć przestrzeń do odkryć, które zmieniają świat.

Dlaczego WITKO?

- **Kompleksowe wyposażenie laboratoriów** – od nowoczesnej aparatury przez urządzenia i drobne sprzęty, aż po odczynniki chemiczne i materiały zużywalne.
- **chemsolve®** – nasza własna linia najwyższej jakości rozpuszczalników i odczynników chemicznych, zaprojektowana dla wymagających badań i zastosowań przemysłowych w rozsądnych cenach.
- **Projektowanie i budowa laboratoriów** – od pomysłu i koncepcji, przez planowanie, aż po realizację i uruchomienie gotowych obiektów.
- **Doradztwo i serwis** – wsparcie ekspertów na każdym etapie współpracy, od pierwszego kontaktu po codzienną pracę w laboratorium.

WITKO to coś więcej niż dostawca – jesteśmy partnerem w rozwoju nauki i przemysłu.

Razem stworzymy laboratoria przyszłości.



www.witko.com.pl



Krajowa Biblioteka Związków Chemicznych

Infrastruktura Krajowej Biblioteki Związków Chemicznych (KBZCh, www.pol-openscreen.pl) przy IBM PAN utworzona została w ramach konsorcjum **POL-OPENSOURCE** - Polska Platforma Infrastruktury Skriningowej dla Chemii Biologicznej będącego częścią europejskiego konsorcjum EU-OPENSOURCE (www.eu-openscreen.eu). Infrastruktura KBZCh finansowana była przez MEiN i obecnie przez MNiSZW jako jedno z przedsięwzięć Polskiej Mapy Drogowej Infrastruktury Badawczej.

KBZCh zapewnia możliwość deponowania związków chemicznych syntetyzowanych w krajowych laboratoriach (uczelnie, instytuty, laboratoria badawcze, inne) i udostępnia je zainteresowanym podmiotom zarówno polskim, jak i zagranicznym do badań skriningowych w celu poszukiwania nowych związków bioaktywnych oraz do innych badań naukowych. **KBZCh jest pierwszym tego typu bankiem związków w Kraju** zapewniając, na zasadach niekomercyjnych, biologom dostęp do unikalnych bibliotek chemicznych a chemikom możliwości testowania syntetyzowanych związków i **generowanie wartości dodanej poprzez szersze wykorzystanie związków chemicznych syntezowanych w polskich laboratoriach.**

Zdeponowane związki są poddawane bezpłatnie wstępnemu bioprofilowaniu (podstawowe właściwości fizykochemiczne i cytotoksyczność) a następnie udostępniane do badań przesiewowych. Wyniki badań przesiewowych gromadzone w bazie danych są dostępne dla przekazujących chemików a także dla zainteresowanych instytucji naukowych i przemysłu na uzgodnionych warunkach zabezpieczających własność intelektualną zainteresowanych stron.

Poza podstawową działalnością jako bank związków KBZCh prowadzi też szeroką działalność popularyzatorską organizując min. warsztaty KBZCh; działania te mają za zadanie sprzyjać tworzeniu i integracji społeczności chemików jak i biologów, zarówno z akademii jak i sfery biznesu, zainteresowanych poszukiwaniem i badaniami związków bioaktywnych przydatnych w różnych dziedzinach życia jako nowe farmaceutyki, środki ochrony roślin, związki do produkcji żywności, składniki kosmetyczne i inne. Zapraszamy do KBZCh.

Kontakt: Zbigniew J. Leśnikowski, koordynator POL-OPENSOURCE, zlesnikowski@cbm.pan.pl, zlesnikowski@pol-openscreen.pl, 42 209 33 80; Dorota Borowiecka, manager baz danych, dborowiecka@pol-openscreen.pl, +48 790 845 545; Marcin Śleszyński, manager biblioteki związków, msleszynski@pol-openscreen.pl, +48 790 845 545.

Wykaz skrótów

Skrót	Wyjaśnienie	Numeracja w programie
WI	Wykład inauguracyjny	WI
WP	Wykład plenarny	WP1 – WP9
S	Sekcja	S01 – S13
W	Wykład sekcyjny	W01 – W...
K	Komunikat sekcyjny	K01 – K...
P	Poster	P01 – P...
F	Prezentacje Flash	F01 – F...
PS	Prezentacja sponsora	PS01 – PS04

PROGRAM RAMOWY

67. Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego

22-26 września 2025

Poniedziałek, 22.09.	Wtorek, 23.09.	Środa, 24.09.	Czwartek, 25.09.	Piątek, 26.09.
9:00-16:00 Rejestracja Uczestników , bud. C-13, Politechnika Wrocławska				
	8:30-9:30 Sesje Posterowe: S02, S04, S06 (PWr)	8:30-9:30 Sesje Posterowe: S01, S05 (PWr)	8:30-9:30 Sesje Posterowe: S08, S09, S13 (PWr)	8:30-9:30 Sesje Posterowe: S07, S10, S11(PWr) S12 (UWr)
	s. 1.31, bud. C-13, PWr 9:30-10:15 WP1 prof. Michał Szostak 10:15-10:35 – PS1 Bionovo 10:35-11:20 WP2 prof. Claude Grison	s. 1.31, bud. C-13, PWr 9:30-10:15 WP4 prof. Jacek Jemielity 10:15-10:35 – PS2 Asseco Data Systems S.A. 10:35-11:20 WP5 prof. Stefan Lis	s. 1.31, bud. C-13, PWr 9:30-10:15 WP7 prof. Zdzisław Latajka 10:15-10:35 – PS3 Shimpol 10:35-11:20 WP8 prof. Robert Zakrzewski	9:30-11:20 Obrady Sekcji S01: s. 1.31, bud. C-13, PWr S02: s. II CD, bud. Chemii, UWr S04: s. 1.28, bud. C-13, PWr S05: s. 1.27, bud. C-13, PWr S12: s. 145, bud. Chemii, UWr
	11:20-11:40 Przerwa kawowa			
	s. 1.31, bud. C-13, PWr 11:40-12:25 WP3 prof. Robert Pietrzak	s. 1.31, bud. C-13, PWr 11:40-12:25 WP6 prof. Anna Maria Papini	s. 1.31, bud. C-13, PWr 11:40-12:25 WP9 prof. Claudio Santi	11:40-13:00 Obrady Sekcji S01: s. 1.31, bud. C-13, PWr S02: s. II CD, bud. Chemii, UWr S04: s. 1.28, bud. C-13, PWr S05: s. 1.27, bud. C-13, PWr S12: s. 145, bud. Chemii, UWr
	12:30-13:45 Obiad (SKS, PWr)			

UWAGA: **Posiedzenie Rady Konsultacyjnej**, wtorek, 13:45-15:00, s. 241(Nowa Sala Senatu), bud. A-1, PWr

14:00-16:00 Walne Zgromadzenie Członków PTChem , s. 301, bud. A-1, PWr	13:45-15:45 Obrady Sekcji S01: s. 1.31, bud. C-13, PWr S02: s. II CD, bud. Chemii, UWr S04: s. 1.28, bud. C-13, PWr S05: s. 1.27, bud. C-13, PWr S06: s. 15, bud. H-6, PWr S07: s. 0.31, bud. C-13, PWr S08: s. 0.38, bud. C-13, PWr S09: s. Dziekańska, H-14, PWr S10: s. 0.32, bud. C-13, PWr S11: s. Rektorska, H-14, PWr S13: s. 1.30, bud. C-13, PWr	13:45-15:45 Obrady Sekcji S01: s. 1.31, bud. C-13, PWr S02: s. II CD, bud. Chemii, UWr S04: s. 1.28, bud. C-13, PWr S05: s. 1.27, bud. C-13, PWr S06: s. 15, bud. H-6, PWr S07: s. 0.31, bud. C-13, PWr S08: s. 0.38, bud. C-13, PWr S09: s. Dziekańska, H-14, PWr S10: s. 0.32, bud. C-13, PWr S11: s. Rektorska, H-14, PWr S13: s. 1.30, bud. C-13, PWr	13:45-15:45 Obrady Sekcji S01: s. 1.31, bud. C-13, PWr S02: s. II CD, bud. Chemii, UWr S04: s. 1.28, bud. C-13, PWr S05: s. 1.27, bud. C-13, PWr S07: s. 0.31, bud. C-13, PWr S10: s. 0.32, bud. C-13, PWr S13: s. 1.30, bud. C-13, PWr	13:30-15:00 Uroczyste zamknięcie Zjazdu , wręczenie Medali im. Zofii Matysikowej s. 1.31, bud. C-13, PWr
	15:45-16:00 Przerwa kawowa			15:00-16:30 Obiad (SKS, PWr)
16:00-18:30 Uroczyste otwarcie Zjazdu , wykład inauguracyjny prof. Michael Chorev Aula, bud. A-1, PWr	16:00-18:00 Obrady Sekcji S01: s. 1.31, bud. C-13, PWr S02: s. II CD, bud. Chemii, UWr S04: s. 1.28, bud. C-13, PWr S05: s. 1.27, bud. C-13, PWr S06: s. 15, bud. H-6, PWr S07: s. 0.31, bud. C-13, PWr S08: s. 0.38, bud. C-13, PWr S09: s. Dziekańska, H-14, PWr S10: s. 0.32, bud. C-13, PWr S11: s. Rektorska, H-14, PWr S13: s. 1.30, bud. C-13, PWr	16:00-18:00 Obrady Sekcji S01: s. 1.31, bud. C-13, PWr S02: s. II CD, bud. Chemii, UWr S04: s. 1.28, bud. C-13, PWr S05: s. 1.27, bud. C-13, PWr S06: s. 15, bud. H-6, PWr S07: s. 0.31, bud. C-13, PWr S10: s. 0.32, bud. C-13, PWr S11: s. Rektorska, H-14, PWr S13: s. 1.30, bud. C-13, PWr	16:00-18:00 Obrady Sekcji S01: s. 1.31, bud. C-13, PWr S02: s. II CD, bud. Chemii, UWr S04: s. 1.28, bud. C-13, PWr S05: s. 1.27, bud. C-13, PWr S07: s. 0.31, bud. C-13, PWr S10: s. 0.32, bud. C-13, PWr S12: s. 145, bud. Chemii, UWr S13: s. 1.30, bud. C-13, PWr	
18:30 Welcome Party, Hol Gmachu Głównego, bud. A-1, PWr	19:00 Opera Wrocławska 20:30 Spotkanie integracyjne Forum Młodych (SKS, PWr)	20:00 Uroczysty Bankiet, Hala Stulecia		

Spis Sekcji Naukowych

Sekcja S01: Chemia organiczna, supramolekularna i metaloorganiczna

Sekcja S02: Chemia nieorganiczna, koordynacyjna i kataliza

Sekcja S04: Chemia biologiczna i medyczna

Sekcja S05: Chemia materiałów funkcjonalnych i nanomateriałów

Sekcja S06: Chemia polimerów i biomateriałów

Sekcja S07: Chemia teoretyczna i obliczeniowa

Sekcja S08: Elektrochemia i elektroanaliza

Sekcja S09: Analityka chemiczna i chemia środowiska

Sekcja S10: Chemia fizyczna, strukturalna i termodynamika

Sekcja S11: Fizykochemia zjawisk międzyfazowych

Sekcja S12: Dydaktyka i historia chemii

Sekcja S13: Sekcja Młodych

Sesje specjalne

Jubileusz 80. urodzin Prof. Henryka Kozłowskiego

środa, 24 września 2025 r.

w ramach ***Sekcji S04***

Chemia biologiczna i medyczna

Young Suprachem Minisymposium

piątek, 26 września 2025 r.

w ramach ***Sekcji S01***

Chemia organiczna, supramolekularna i metaloorganiczna

Laureaci Medali PTChem

Medal PTChem imienia Marii Skłodowskiej-Curie
przyznawany chemikowi pracującemu stale za granicą
za wybitne osiągnięcia naukowe o światowym znaczeniu w chemii
oraz zasługi dla środowiska polskich chemików.



Prof. Michał Szostak
Rutgers University, Department of Chemistry

Michał Szostak received his Ph.D. from the University of Kansas in 2009. After postdoctoral stints at Princeton University and University of Manchester, in 2014, he joined the faculty at Rutgers University, where he is currently Professor of Chemistry. His research group developed the concept of acyclic twisted amide bond activation. In 2022, he edited the book "Amide Bond Activation: Concepts and Reactions". His research group is focused on the development of new synthetic methodology based on transition-metal-catalysis, NHC ligands, inert bond activation, and application to the synthesis of biologically active molecules. He is the author of over 250 publications.

Laureaci Medali PTChem

Medal PTChem im. Jędrzeja Śniadeckiego

przyznawany chemikowi pracującemu w Polsce za wybitne osiągnięcia naukowe o światowym znaczeniu w chemii.



Prof. dr hab. Stefan Lis

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

Prof. dr hab. Stefan Lis jest absolwentem studiów chemicznych na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w 1976 roku uzyskał tytuł magistra chemii. W 1979 roku podjął pracę naukowo-dydaktyczną na Wydziale Chemii UAM zdobywając kolejne stopnie naukowe. Tytuł profesora nauk chemicznych otrzymał w 2003.

Badania naukowe prof. S. Lis związał od początku swojej kariery badawczej z chemią nieorganiczną i analityczną oraz chemią materiałową. Jego specjalność naukowa skupia się na fizykochemii, spektroskopii oraz nanochemii i nanotechnologii pierwiastków ziem rzadkich (pzzr). Prace naukowo-badawcze prof. Stefana Lisa dotyczą projektowania i wytwarzania różnych grup związków, kompleksów i nanomateriałów zawierających jony ziem rzadkich, oraz ich dogłębnej charakteryzacji fotofizycznej (luminescencja, luminescencja sensybilizowana, chemiluminescencja). Jego badania obejmujące różne grupy nanomateriałów pzzr, takich jak: luminofory, luminofory upkonwersyjne, układy typu rdzeń-powłoka, wielofunkcyjne materiały modyfikowane powierzchniowo, etc. znajdują liczne innowacyjne zastosowania m.in. jako: emitery o wielobarwnej i przestrajalnej luminescencji, wielofunkcyjne materiały, bardzo czułe bezkontaktowe spektroskopowe

czujniki ciśnienia i temperatury, biomarkery w biochemii/biomedycynie, materiały luminescencyjne/magnetyczne do zabezpieczania wartościowych dokumentów i markowej odzieży oraz unikatowe układy daktyloskopijne.

Dorobek naukowy prof. Stefan Lisa obejmuje ponad 300 publikacji naukowych, w tym 276 artykułów z bazy JCR. Rezultaty swoich badań opublikował w prestiżowych czasopismach naukowych, m.in. takich jak: Inorganic Chemistry, Analytical Chemistry, Trends in Analytical Chemistry, Journal of Rare Earths, Journal of Materials Chemistry, Nanoscale, ACS Applied Nano Materials, Chemical Engineering Journal, Acta Materialia, Journal of Alloys and Compounds, RSC Advances, ChemMedChem, Advanced Optical Materials, Dalton Transactions, Langmuir.

Prof. S. Lis jest współautorem 4 monografii oraz 10 patentów. Wygłosił 120 wykładów na kongresach i konferencjach naukowych, w tym 54 na zaproszenie organizatorów konferencji międzynarodowych i 12 plenarnych. Ponadto, jest autorem/ współautorem czterech monografii, 10 patentów oraz ok. 660 komunikatów naukowych. Liczba cytowań jego prac wynosi ponad 7500, indeks H=46 (SCOPUS) oraz odpowiednio 8800 i H=51 (Google Scholar). Aktualnie należy do rady naukowej czasopisma Journal of Rare Earths. Odebrał szereg staży naukowych w zagranicznych ośrodkach, USA, Japonii, Niemiec, Węgier, Belgii, Brazylii i Republiki Czeskiej. Współpracuje lub współpracował naukowo z zagranicznymi grupami badawczymi wiodących ośrodków naukowych w USA, Japonii, Niemczech, Brazylii, Izraelu, Chinach, Francji, Indii, Belgii, Holandii, Republice Czeskiej i Hiszpanii. Prof. S. Lis kierował licznymi projektami badawczymi: tj. międzynarodowymi, bilateralnymi z Belgią (Flamish-Polish) i Republiką Czeską (2-krotnie), oraz 9 krajowymi, finansowanymi przez KBN (2-krotnie) i NCN (7 grantów).

Profesor Stefan Lis był promotorem ponad 100 magistrów i 15 doktorów. Trzech jego wychowanków uzyskało stopień naukowy doktora habilitowanego, z których jeden jest profesorem tytularnym.

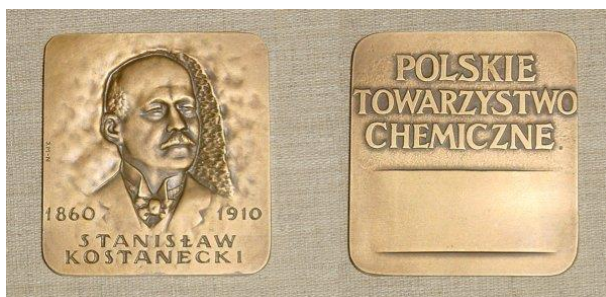
Prof. Stefan Lis przez dwie kadencje (1998-2004) pełnił funkcję Przewodniczącego Zarządu Oddziału Poznańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Trzykrotnie (2004-2012) był wybierany na Vice-prezesa PTCh. Jako Vice-prezes ds. kontaktów międzynarodowych i przewodniczący Division of Inorganic Chemistry EuCheMS, reprezentował PTCh, podczas narodowych zjazdów Towarzystw Chemicznych Czech i Słowacji, Serbii, Słowenii oraz kongresów European Association for Chemical and Molecular Sciences w Niemczech, Francji i Republice Czeskiej. Sprawował jednocześnie funkcję przewodniczącego Komisji-Jurorów Ogólnopolskich Konkursów nagród Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Ważniejsze formy działalności prof. Lisa to pełnienie funkcji Prodziekana Wydziału Chemii UAM, Kierownika Studium Doktoranckiego i wieloletniego Kierownika Zakładu Ziem Rzadkich. Wielokrotnie (ponad 50-krotnie) był organizatorem, współorganizatorem lub członkiem komitetów naukowych/organizacyjnych wielu międzynarodowych i krajowych kongresów lub konferencji naukowych. Profesor Stefan Lis był wielokrotnie odznaczany i nagradzany, m.in.: przez Prezydenta RP Złotym Medalem Za Długoletnią Służbę (2012), nagrodą naukową Ministra Edukacji Narodowej (1989), wielokrotnie (23 razy) nagrodami wszystkich stopni, i stypendiami (2 razy) Rektora UAM. Otrzymał nagrody indywidualne PTCh (1992) "Za Najlepszą Pracę Naukową", Medal Okolicznościowy Marii Skłodowskiej-Curie za wybitne dokonania i wieloletnią działalność na rzecz PTCh (2012), Medal im. Jana Zawadzkiego (2016) oraz godność Członka Honorowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego (2018) za wybitny dorobek naukowy i szczególne zasługi dla polskiej chemii i Towarzystwa. Otrzymał Medal 100-lecia Uniwersytetu Poznańskiego (2019) i Medal Komisji Edukacji Narodowej (2024).

Laureaci Medali PTChem

Medal PTChem im. Stanisława Kostaneckiego

przyznawany za wybitne osiągnięcia naukowe w zakresie chemii organicznej.



Prof. dr hab. Jacek Jemielity

Uniwersytet Warszawski, Centrum Nowych Technologii

Jacek Jemielity urodził się w 1973 roku w Wysokim Mazowieckiem. Studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego ukończył w 1997 roku. Stopień doktora uzyskał w 2002 roku na tym samym wydziale, a habilitację w roku 2012. Tytuł profesora otrzymał w 2020 r. W latach 2002 – 2013 pracował na stanowisku adiunkta w Zakładzie Biofizyki IFD na Wydziale Fizyki UW. Doświadczenie badawcze zdobywał również m.in. we francuskim Institute of Structural Biology i fińskim Uniwersytecie w Turku. Od roku 2013 jest kierownikiem Laboratorium Chemii Biologicznej w Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego. W roku 2024 został dyrektorem Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego. Jest również współzałożycielem i prezesem ExploRNA Therapeutics - spółki spin-off Uniwersytetu Warszawskiego, w której rozwijane są technologie zwiększające potencjał terapeutyczny mRNA.

Prof. dr hab. Jacek Jemielity specjalizuje się w chemii organicznej, biologicznej i w biochemii, szczególnie w kontekście modyfikacji nukleotydów i kwasów nukleinowych. Jest jednym ze światowych liderów badań dotyczących chemicznie modyfikowanego mRNA

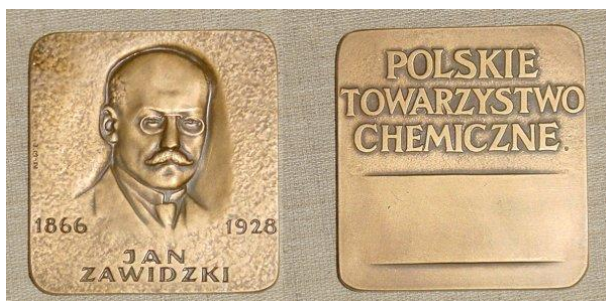
do zastosowań terapeutycznych. Wypromował 13 doktorów, 30 magistrantów, 14 licencjatów, jest lub był mentorem dla 17 stażystów podoktorskich. Realizował granty m.in. Narodowego Centrum Nauki, Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (TEAM) oraz Fundacji Billa i Melindy Gates. Jest współautorem ponad 140 publikacji (m.in. w Nature, Nature Communications, Nature Chemistry, Nature Chemical Biology, Nature Molecular & Structural Biology, Journal of the American Chemical Society, Angewandte Chemistry Int. Ed., Chemical Science, Nucleic Acids Research, RNA, Organic Letters i in.), które cytowano około 4 tys. razy, a indeks Hirscha wynosi 36. Jest wynalazcą w 14 patentach bądź zgłoszeniach patentowych (dwa wylicencjonowane przez firmę BioNTech, 4 przez ExploRNA Tx). Jest współtwórcą kilku technologii dotyczących modyfikacji mRNA do celów terapeutycznych, a jeden z jego wynalazków jest stosowany w kilkunastu badaniach klinicznych. Jest członkiem Advisory Board Molecular Therapy Nucleic Acids (Cell Press) oraz licznych towarzystw naukowych. Był również członkiem wielu zespołów eksperckich, ekspertem agencji finansujących badania oraz rad instytutów naukowych. W kadencji 2024-28 został powołany na wiceprzewodniczącego Rady FNP.

Za swoje osiągnięcia był wielokrotnie nagradzany m.in. Nagrodą Naukową „Polityki” dla młodych naukowców, Nagrodą Gospodarczą Prezydenta RP, Nagrodami Rektora Uniwersytetu Warszawskiego, był nominowany do Nagrody Europejskiego Wynalazcy, przyznawanej przez Europejski Urząd Patentowy. W 2021 roku otrzymał Nagrodę Fundacji na rzecz Nauki Polskiej w obszarze nauk chemicznych i o materiałach za opracowanie chemicznych modyfikacji mRNA jako narzędzi do zastosowań terapeutycznych i badań procesów komórkowych.

Laureaci Medali PTChem

Medal PTChem im. Jana Zawidzkiego

przyznawany za wybitne osiągnięcia naukowe w zakresie chemii fizycznej.



Prof. dr hab. Zdzisław Latajka

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii

Prof. dr hab. Zdzisław Latajka jest absolwentem Uniwersytetu Wrocławskiego. Studia na kierunku chemia ukończył w 1971 roku i od tego czasu jest związany z macierzystą uczelnią. Tytuł profesora nauk chemicznych otrzymał w 1999 roku.

Prof. Zdzisław Latajka specjalizuje się w teoretycznym modelowaniu procesów chemicznych. Główna tematyka badawcza była skoncentrowana na badaniach reaktywności chemicznej w układach molekularnych, teoretycznej analizie wiązań chemicznych (w tym układów zawierających atom gazu szlachetnego), roli efektów wielociałowych w kompleksach molekularnych, badaniach oddziaływań międzycząsteczkowych ze szczególnym uwzględnieniem dynamiki ruchu protonu i kwantowego charakterze protonu w średnio mocnych u mocnych wiąźnaniach wodorowych a także określaniu wpływu otoczenia (rozpuszczalnika oraz otoczenia w kryształach) na dynamikę ruchu protonu w mostkach wodorowych. Jest autorem lub współautorem ponad 250 prac oryginalnych oraz licznych wystąpień na konferencjach w tym na zaproszenie. Jego prace były cytowane ok. 5400 razy a indeks Hirscha wynosi 37. Przebywał na stażach

naukowych lub jako wizytujący profesor w ośrodkach naukowych w Wielkiej Brytanii, USA, Japonii, Francji i Włoszech. Wypromował 12 doktorów. Kierował 10 projektami badawczymi finansowanym przez KBN, MNiSW, Cost Action a także kierował międzynarodowym projektem badawczym w ramach programu ERA-Chemistry.

Za działalność naukową był wielokrotnie nagradzany przez Ministra Nauki, Szkolnictwa Wyższego i Techniki, Ministra Edukacji Narodowej, Sekretarza Naukowego PAN, Wydział Nauk Matematycznych, Fizycznych i Chemicznych PAN a w 2014 roku otrzymał Nagrodę Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla nauczycieli akademickich za całokształt dorobku.

Prof. Zdzisław Latajka w latach 1991 - 1996 był członkiem kolegium redakcyjnego Journal of Molecular Structure (THEOCHEM) a od 2014 jest członkiem kolegium redakcyjnego Structural Chemistry (Springer Verlag). Od 1994 roku był związany z Wiadomościami Chemicznymi, początkowo jako członek redakcji natomiast w latach 2008 - 2017 był redaktorem naczelnym. Pełnił szereg funkcji na Uniwersytecie Wrocławskim. W latach 1993 -1995 był zastępcą dyrektora Instytutu Chemii, w latach 1995 - 1999 prorektorem ds. nauki i współpracy z zagranicą a okresie 2002 - 2005 był rektorem Uniwersytetu Wrocławskiego. Zasiadał w wielu senackich komisjach uczelnianych Uniwersytetu Wrocławskiego a także innych instytucji naukowych (m.in. Radzie Naukowej INTiBS PAN we Wrocławiu, Radzie Naukowej Krajowego Centrum Informatyki Kwantowej Uniwersytetu Gdańskiego), od 2005 roku jest członkiem Rady Kuratorów Centrów Studiów Niemieckich i Europejskich im. Willy'ego Brandta. Od 2007 roku jest członkiem zarządu Polsko-Czeskiego Towarzystwa Naukowego. Za swoją działalność został odznaczony m.in. Złotym Krzyżem Zasługi (2000 r.), Medalem Edukacji Narodowej (2001 r.), Krzyżem Zasługi I Klasy Orderu Zasługi Republiki Federalnej Niemiec nadanym przez Prezydenta RFN (2007 r.) i Krzyżem Oficerskim Orderu Odrodzenia Polski (2009 r.).

Laureaci Medali PTChem

Medal PTChem im. Jana Harabaszewskiego

przyznawany za wybitne osiągnięcia naukowe w zakresie dydaktyki chemii
lub za wybitne osiągnięcia w nauczaniu chemii.



Dr hab. Robert Zakrzewski, prof. UŁ
Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii

Dr hab. prof. UŁ Robert Krzysztof Zakrzewski ukończył studia w Uniwersytecie Łódzkim w 1994 roku na kierunku chemia. We wrześniu 1997 roku obronił pracę doktorską pt. „Jodometryczne oznaczenia 2-merkaptopirydyn i 2-merkaptopirymidyn” uzyskując stopień doktora nauk chemicznych. W 2010 roku Rada Wydziału Chemii UŁ nadała Robertowi Zakrzewskiemu stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych oparciu o pracę pt. „Reakcja jodo-azydkowa w chromatografii cieczowej”.

Zawodowo związał się z Uniwersytetem Łódzkim. W latach 2011-2024 został kierownikiem Zakładu Dydaktyki Chemii i Popularyzacji Nauki w Katedrze Chemii Środowiska na Wydziale Chemii. W latach 2016–2020 pełnił funkcję prodziekana Wydziału Chemii do spraw studenckich i jakości kształcenia. W 2020 został prorektorem UŁ do spraw studentów i jakości kształcenia w kadencji 2020–2024.

Dr hab. Robert Zakrzewski odbył wiele staży naukowych oraz naukowo-dydaktycznych między innymi we Francji, Hiszpanii, Finlandii.

Jego główne zainteresowania naukowe koncentrują się na opracowywaniu innowacyjnych metod analitycznych, które znajdują zastosowanie w oznaczaniu związków biologicznie czynnych. Drugim ważnym obszarem jego działalności naukowej jest analiza i doskonalenie umiejętności złożonych uczniów i studentów w procesie nauczania chemii. Szczególna uwaga poświęcana jest rozwijaniu kompetencji krytycznego myślenia, rozwiązywania problemów oraz stosowania wiedzy teoretycznej w praktyce. Badania w tej dziedzinie służą opracowywaniu innowacyjnych metod dydaktycznych i diagnostycznych, które wspierają proces uczenia się, jednocześnie uwzględniając indywidualne potrzeby edukacyjne uczniów.

Od 1995 jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego, a w latach 2015-2021 pełni funkcję przewodniczącego Sekcji Dydaktyki Chemii PTChem. W kadencji 2019-2023 oraz 2023-2028 jestem członkiem Zarządu Polskiego Towarzystwa Diagnostyki Edukacyjnej. Od wielu lat współpracuje z systemem egzaminów zewnętrznych. Od września 2024 pełni funkcję dyrektora Centralnej Komisji Egzaminacyjnej w Warszawie.

Laureaci Medali PTChem

Medal PTChem im. Ignacego Mościckiego

przyznawany za wybitne osiągnięcia naukowe w zakresie technologii chemicznej, stanowiące podstawę wdrożeń przemysłowych innowacyjnych produktów i procesów chemicznych.



Prof. dr hab. Robert Pietrzak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

Prof. dr hab. Robert Pietrzak – studia chemiczne ukończył w 1998 roku na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, i z tą uczelnią związał swoją karierę zawodową. W roku 2002 uzyskał stopień doktora nauk chemicznych, w 2010 roku stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych, a w roku 2017 tytuł naukowy profesora nauk chemicznych. Kieruje grupą badawczą w Zakładzie Chemii Stosowanej. Badania prowadzi w zakresie technologii chemicznej, chemii i technologii węgla oraz materiałów węglowych, adsorpcji, usuwania zanieczyszczeń z fazy stałej, ciekłej i gazowej oraz szeroko pojętej ochrony środowiska.

Całkowity dorobek naukowy prof. Roberta Pietrzaka obejmuje 354 prace naukowe, z których 179 znajduje się na liście filadelfijskiej (wskaźniki biometryczne wg bazy Scopus: 176 publikacji, ponad 5500 cytowań; Indeks Hirscha = 44). Jest On także współautorem skryptu akademickiego, rozdziału w encyklopedii i książce. Wygłosił 23 wykłady

na zaproszenie oraz prezentował osobiście lub przez współautorów ponad 540 komunikatów ustnych i prezentacji posterowych. Uczestniczył wielokrotnie w charakterze recenzenta w przewodzie doktorskim lub w postępowaniu habilitacyjnym, a także o nadanie tytułu profesora. Odbił długoterminowe staże naukowe w USA oraz Belgii. Corocznie, od roku 2020, znajduje się w prestiżowym rankingu najbardziej wpływowych ludzi nauki na świecie – World's Top 2% Scientists (lista 2% najczęściej cytowanych naukowców na świecie według Rankingu Stanforda).

Pod kierunkiem prof. Roberta Pietrzaka zakończyło się 5 przewodów doktorskich, ponadto jest promotorem 46 prac magisterskich i 77 licencjackich. Wielokrotnie sprawował także opiekę nad stażystami z zagranicy.

Prof. Robert Pietrzak od roku 2019 jest przedstawicielem samodzielnych pracowników nauki Wydziału Chemii w Senacie UAM oraz członkiem Senackiej Komisji ds. Rozwoju i Komisji ds. Budżetu i Finansów. Zasiada także w Kapitułe Nagrody Naukowej Miasta Poznania (od 2019). Od roku 2020 pełni funkcję prodziekana ds. organizacyjnych Wydziału Chemii UAM (obecnie II kadencja 2024-2028). Od 2001 r. jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego, a od 2009 Polskiego Towarzystwa Węglowego. Przez dwie kadencje (2013-2018) pełnił funkcję Przewodniczącego Poznańskiego Oddziału PTChem. W kadencji 2019-2021 był wice-prezesem Zarządu Głównego PTChem, natomiast w kadencji 2022-2024 pełni funkcję I-wiceprezesa ZG PTChem. We wrześniu 2024 roku został wybrany Prezesem ZG PTChem na kadencję 2025-2028. Od roku 2015 jest członkiem Komisji Nauk Chemicznych przy O/PAN w Poznaniu (w latach 2015-2017 sekretarz, w latach 2017-2018 wiceprzewodniczący Komisji), a od roku 2019 także Komisji Nauk Inżynieryjno-Technicznych O/PAN w Lublinie. W roku 2023 został członkiem Honorowy Komisji Nauk Inżynieryjno-Technicznych O/PAN w Lublinie. Od roku 2019 jest członkiem Rady Programowej miesięcznika „Przemysł Chemiczny”, a w kadencji 2023-2026 pełni funkcję wiceprzewodniczącego tej Rady. W roku 2020 i 2023 został wybrany na członka Komitetu Naukowego Chemii PAN (kadencja 2020-2023 oraz 2024-2026). Od roku 2021 jest członkiem Stałego Komitetu Kongresu Technologii Chemicznej, a od 2023 Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.

Za swoją działalność naukową i organizacyjną był wielokrotnie nagradzany m.in. Nagroda Naukowa Miasta Poznania (2017), Medal Okolicznościowy oraz Odznaka Honorowa Polskiego Towarzystwa Chemicznego (2017), Laureat Konkursu „Doskonałość w Nauce, Użyteczność w Praktyce” organizowanego przez Fundację Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z okazji Jubileuszu 100-lecia Uniwersytetu Poznańskiego (2019), Medal Komisji Edukacji Narodowej (2022).

Laureaci Medali PTChem

Medal PTChem im. Wiktora Kemuli

przyznawany za wybitne osiągnięcia naukowe w zakresie chemii analitycznej.



Prof. dr hab. n. farm. Monika Waksmundzka-Hajnos
Uniwersytet Medyczny w Lublinie

Monika Waksmundzka-Hajnos, ur. w Lublinie, córka Andrzeja i Antoniny, w 1964 r. w Lublinie ukończyła Szkołę Muzyczną I stopnia w klasie fortepianu. Po maturze w LO nr V w Lublinie studiowała na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii UMCS – kierunek Chemia i w 1973 r. uzyskała tytuł mgr z wyróżnieniem. Od początku swego zawodowego życia związana z Wydziałem Farmaceutycznym Akademii Medycznej (Uniwersytetu Medycznego) w Lublinie, gdzie rozpoczęła pracę 1 listopada 1973 roku w Zakładzie Chemii Nieorganicznej. Stopień dr chemii uzyskała w 1980 roku pod promotorstwem prof. dr hab. Edwarda Soczewińskiego. Stopień dr hab. n. farm. uzyskała w czerwcu 1999 r., a tytuł profesora n. farm. w 2007 r. Autorka ponad 300 prac naukowych, opublikowanych głównie w czasopiśmie z listy JCR o zasięgu międzynarodowym z dziedziny chromatografii cieczowej – teorii i aplikacji. Prace te są cytowane ok. 3000 razy (indeks Hirscha $h = 25$). Jest redaktorem i współautorem trzech monografii wydanych w USA – wydawnictwo CRC Press Taylor & Francis z dziedziny chromatografii cieczowej (Chromatographic Science Series): Thin Layer Chromatography in Phytochemistry (2008); HPLC in Phytochemical

Analysis (2011); Thin Layer Chromatography in Drug Analysis (2013). Redaktor czasopisma z LF – Acta Chromatografica, członek zespołu redakcyjnego dwóch innych czasopism (JPC – Journal of Planar Chromatography – Modern TLC; Current Issues in Pharmacy and Medical Sciences).

W latach 1982-1983 była stypendystką fundacji Scientific Exchange Agreement w Instytucie Chemii Analitycznej Uniwersytetu w Wiedniu (Austria) pod naukową opieką prof. J.F.K. Hubera.

Prowadziła nauczanie chemii ogólnej i nieorganicznej na kierunku farmacja i analityka medyczna oraz analizy instrumentalnej. Jest współautorem podręcznika „Chemia Analityczna t. I i II” przeznaczonego dla studentów farmacji. Była promotorem ok. 150 prac magisterskich, 10 doktorów i opiekunem czterech ukończonych przewodów habilitacyjnych. Wielokrotnie prowadziła kursy chromatograficzne organizowane przez zespół Zakładu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej AM (UM) w Lublinie, skierowane do pracowników laboratoriów przemysłowych i pracowników naukowych z wielu ośrodków akademickich. Brała udział w licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych, na których wygłaszała referaty, także na zaproszenie organizatorów. Była przewodniczącą Ogólnopolskiej X Konferencji Chromatograficznej w Lublinie w 2014 roku, X Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej w Lublinie w 2018 r. i dwukrotnie Konferencji „Plant the Source of Research Material” w Lublinie w roku 2011 i 2013. W latach 2015-2023 była członkiem Komitetu Chemii Analitycznej PAN oraz Przewodniczącą Zespołu Analizy Farmaceutycznej, Biomedycznej i Produktów Naturalnych KChA PAN, oraz członkiem Zespołu Chromatografii i Technik Pokrewnych KChA PAN.

W latach 2008-2016 pełniła funkcję prodziekana Wydziału Farmaceutycznego z Oddziałem Analityki Medycznej UM w Lublinie. W latach 2003-2022 była kierownikiem Zakładu Chemii Nieorganicznej UM w Lublinie.

Odznaczona Złotym Krzyżem Zasługi, Medalem Komisji Edukacji Narodowej a także przez Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne medalem im. Ignacego Łukasiewicza za wybitne zasługi dla farmacji polskiej.

Od 1998 roku działa w Związku Podhalan. Od 2000 roku jest prezesem Ogniska ZP im. Tadeusza Staicha w Lublinie. Autorka wielu publikacji o tematyce podhalańskiej. Wydała dwie książki związane z tą tematyką: Ostrowsko moje miejsce na ziemi (2020) oraz Waks i przyjaciele. Opowieść o profesorze Andrzeju Waksmundzkim (2023). Za swoją działalność uhonorowana tytułem zasłużonego członka ZP (2014) oraz honorowego członka Związku Podhalan (2023 r).

Od ponad 50-ciu lat jest żoną Mieczysława Hajnosa. Z ich związku urodzili się Michał (1974-2010) oraz Agnieszka (1978) – obydwaj ukończyli farmację i uzyskali stopień doktora. Monika i Mieczysław mają trójkę wnuków: Julię, Weronikę i Michała.

- ***Laureaci Medalu Okolicznościowego PTChem***

- Claude Grison, CNRS Montpellier, Francja

Short Biography: <https://chimeco.umontpellier.fr>

Functions

2018 : CNRS Research Director Exceptional Class

2016 : Professor at the University of Montpellier, France



Brief review of research activities

Publications: 192 articles published or accepted, including 39 books

Patents: 46 including 45 international, 8 licensed patents

Oral and poster presentations: 206

Invited lectures: 234

Research Direction

Supervision of 27 defended theses

Management of 22 Postdoctoral Fellows

Supervision of 72 DEA or Masters courses

Awards and distinctions

2024: Appointed member of the French Academy of Sciences

2024: Women of Exception, a pioneering category

2023: Women of Influence, Economy category

2022: Impact Trophy: French Inventor of the Year

2022: European Inventor 2022 awarded by the European Patent Office

2021: Appointed member of the European Academy of Sciences

2018: National Corresponding Member of the French National Academy of Pharmacy

2018 : Winner of the Suez "Acting on water resources" program.

2016 : Winner of the "Alexandre Joannides" Academy of Sciences Chemistry Prize

2016 : Winner of the Sommer Foundation's "Man-Nature" award

2015: Knight of the Legion of Honor

2014: CNRS Innovation Medal

2014 : Winner of the ANR "Innovation" Prize - Ecotechnologies

2013 : Winner of the InnovEco Prize

2013 : Winner of the Cosminnov Prize, "Innovation" category

2011: Winner of the Prix de la Recherche, "Environment" category

2010: Eco-Actions university prize awarded at the French National Assembly on December 2, 2010

2009: Winner of the Pollutec-ADEME Prize for Innovative Techniques for the Environment

Summary of research activities

My career is that of a teacher-researcher (maitre de Conférences, professeur des Universités) then a CNRS researcher, who has carried out research, teaching and administrative activities in parallel and with the same enthusiasm, taking on significant responsibilities in each area of activity. From the outset, my curiosity led me towards interdisciplinary activities (chemistry/health biology interfaces (1987-2007), then chemistry/ecology (2008-2024)) with a constant drive for innovation, the search for applications derived from more fundamental research, constant dialogue between students and researchers, and between public and private partners in the pursuit of scientific excellence. This approach has been accompanied by the taking of unusual risks. It's a choice rich in scientific and human experience, learning and creativity. Today, it has given rise to a new line of research in which chemistry and ecology are closely associated. The ultimate goal is to develop a new green industry with a circular economy, where chemistry and ecology go hand in hand.

Laureaci Medalu Okolicznościowego PTChem

- Anna Maria Papini, University of Florence, Włochy

Short Biography:

<https://www.peptlab.unifi.it/vp-27-anna-maria-papini.html#>



A.M. Papini is a bioorganic chemist skilled in peptide science focused on chemical biology. After completion of an International PhD degree in 1990, under the supervision of Professor Luis Moroder at the Max Planck Institute for Biochemistry, she launched in 1991 a comprehensive peptide-based translational research program and founded the first laboratory of peptide chemistry at the University of Florence. She was Associate Professor of Bioorganic Chemistry (2001-2019) and in 2020, she was appointed Full Professor at the University of Florence. She is Laureate of the “Chaire d'Excellence” 2009-2014 of the French “Agence Nationale de la Recherche” (unique for chemistry out of 16) for the project “PepKit: Development of peptide-based-diagnostic kits for autoimmune diseases”. The project was developed at the Université Paris-Seine (now CY Cergy Paris Université), where she was appointed Full Professor of Bioorganic chemistry, founding and being Director of the platform PeptLab@UCP, born to support start-up companies involved in R&D of peptide-based products (2008-2020). In 2009, she started the French-Italian Interdepartmental Research Unit of Peptide and Protein Chemistry and Biology (PeptLab) that she coordinates, associating the Departments of Chemistry and NeuroFarBa (Section of Pharmaceutical Sciences) of the University of Florence and PeptLab@UCP in France. In June 2019, at PeptLab@UCP, she launched a facility for large-scale production of peptides with the Liberty Pro MW-assisted synthesizer, the technology she trusted for its unique performances since she purchased, in 2005, the first MW-peptide synthesizer installed in Europe, at PeptLab at the University of Florence. In recognition of her outstanding contribution to peptide science, in 2008, she was the recipient of the Leonidas Zervas Award of the European Peptide Society and of the First Dimitrios Theodoropoulos Memorial Award of the Hellenic Peptide Society. She was awarded the Rita Levi Montalcini Prize 2019-2021 for the binational cooperation between Italy and Israel to develop her program aimed to characterise possible unknown bacterial and/or viral infections triggering immune-mediated diseases using aberrantly glycosylated peptide antigens and recently recognized with the Barry Cohen Prize 2024 for Medicinal Chemistry/Chemical Biology that was attributed by the Israel Chemical Society on July 18, 2024 at the Weizmann Institute of Science, Rehovot, after presenting a keynote lecture. Since 2013, she is delegate of the International Affairs and Erasmus Program of the School of Mathematical, Physical, and Natural Sciences of the University of Florence supporting and orienting students interested in international education pathways and since 2021 she is Director of the Phd Programme in Chemical Sciences of the University of Florence, recently confirmed for a second term. She contributed to launch several double degrees in Chemical sciences (Hebrew University of Jerusalem, University of Burgos, Rouen Normandie, Paris Sciences et Lettres). She has

been Treasurer and Member of the Executive Committee of the European Peptide Society (2011-2020) and still is Councillor of the American Peptide Society (2019-2025). In 2015, she was founding member of the Italian Peptide Society and she was appointed scientific officer of the executive committee since 2017. She was chair with Phil E. Dawson of the 2016 Gordon Research Conference “Crossing Barriers by Peptide Science for Health and Wellness” and on August 25-31, 2024 she will cochair the 14th International Peptide Symposium/37th European Peptide Symposium (www.eps2024.com) that will take place in Florence (Italy). In 2003 she cofounded the first spin-off of the University of Florence, EspiKem Srl, that managed the valorisation of a peptide-based anti-aging cosmeceutical product, Definisse KP1, developed in her academic laboratories and launched on the global market on September 2023 by Relife, the aesthetic medicine division of Menarini group. Moreover, she cofounded and acted as CSO of the start-up Toscana Biomarkers Srl (2007-2014), with the R&D mission to innovate and license peptide-based intellectual property for diagnosis of autoimmune diseases. Distinguished for activity in technology transfer, she received the 2009 Frost & Sullivan Excellence in Research Award in the European autoimmune disease diagnostics market and the Vespucci Award of the Region Toscana for the development of a company aimed to research and produce innovative peptide-based diagnostic methodologies for autoimmune diseases. In 2016, she founded and is Director of the Toscana EU-Region technology transfer Laboratory of Molecular Diagnostics and Life Sciences (MoD&LS) where she coordinated the standardisation of the HPLC-MS analyses of ca. 60 endocrine disrupting chemicals and their metabolites in more than 4000 biological fluids of children and their mothers (urines, sera and breast milk) to associate their presence with children disease development such as autism, obesity, and insulin resistance. Moreover, she has been scientific supervisor of the PeptLab and Fabbrica Italiana Sintetici Spa joint laboratory PeptFarm, for GMP large-scale peptide synthesis in Vicenza. Recently thanks to a cooperation with Protein Technologies AB (Sweden) she has been involved in a joint PhD to develop sustainable strategies for peptide production with a holistic approach integrating green solvents and reagents, automatic peptide synthesizers and low impact purification platforms. She is coauthor of 370 peer-reviewed articles (WOS 30/06/2024) and of 11 filed patents. She presented worldwide 140 invited lectures in International Symposia, Universities, and Research Centres (28 aimed to technology transfer). Her laboratory has communicated 59 oral and 251 poster presentations at international symposia. In her independent career, she has trained 38 PhDs and 82 undergraduate students (55 M.Sc. and 27 B.Sc.), 16 postdoctoral fellows and 11 research assistants, with focus on the characterisation of aberrant posttranslational modifications and biomarkers of immune-mediated diseases, structure-activity relationship studies, and efficient synthetic strategies for metabolic stabilization by strategic sidechain to side-chain cyclization. Her PhD students have received important distinctions, including the 2023 “Sara Lapi” Award for the Best Master Thesis in Chemistry, the 2016 Louis Forest “Prix de la Chancellerie des Universités de Paris”, the 2005 Bert Schram Young Investigator Honorable Mention, and the 1999 Bruce W. Erickson Award from the American Peptide Society.

- ***Laureaci Medalu Okolicznościowego PTChem***

- Claudio Santi, University of Perugia, Włochy

Short Biography:

<https://www.unipg.it/personale/claudio.santi>



Prof. Claudio Santi obtained his PhD in Chemical Sciences in 1996 under the supervision of Prof. Marcello Tiecco. In 1998, he spent a postdoctoral period in the group of Prof. Thomas Wirth at Basel University. Since 2013, he has been an Associate Professor of Organic Chemistry, leading the Catalysis, Synthesis and Organic Green Chemistry research group. As part of the Italian National Scientific Habilitation (ASN) process, he was qualified as Full Professor of Organic Chemistry on December 11, 2013.

He has been invited as Visiting Professor at several institutions, including:

- Jan Dlugosz University of Czestochowa, Poland (2013 and 2021),
- Universidade Federal de Pelotas, Brazil (2014),
- Universidade Federal de Minas Gerais, Brazil (2020).
- Under the Erasmus+ program, he has taught Organic Chemistry at:
- Jagiellonian University, Krakow (1997),
- Cardiff University (1999),
- Universidad Complutense de Madrid (2016).

In 2012, he co-founded and currently coordinates the international research network on Selenium, Sulfur, Redox, and Catalysis (SeSRedCat).

He is the author of more than 220 peer-reviewed articles, 6 book chapters, 2 books, and has edited several special issues. His current H-index is 52. He serves on the editorial and scientific boards of various journals, including:

- International Journal of Molecular Sciences (MDPI) – Associate Editor,
- Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements (Taylor & Francis) – Review Editor.

He has received numerous honors and awards, including:

Listed among the Top 10% of highly cited authors by the Royal Society of Chemistry (2016),
Elected Fellow of the Royal Society of Chemistry (FRSC) in 2017,

Included in the list of Top Italian Scientists by Via-Academy since 2018,

Appointed Honorary Professor at Jan Dlugosz University of Czestochowa in 2018,

Featured in the Stanford University list of the Top 2% most influential scientists in the world for the past three years.

An internationally recognized expert in organoselenium chemistry, Prof. Santi pioneered the use of optically pure diselenides in asymmetric synthesis. He was the first to propose

selenium-based catalysts for Green Chemistry and developed the first class of bench-stable nucleophilic zinc selenates, including PhSeZnCl , now commercially available as “Santi’s Reagent”.

His current research also explores the biological activity of organoselenium compounds and the catalytic mechanisms of naturally occurring selenoproteins.

Prof. Santi has supervised or co-supervised 14 PhD students and more than 130 Master's students in Chemistry and Medicinal Chemistry

- ***Laureaci Medalu Okolicznościowego PTChem***

- Piotr Chmielewski, Uniwersytet Wrocławski
- Dominik Paukšta, Politechnika Poznańska
- Jerzy Polaczek
- Wanda Szelągowska
- Maciej Kubicki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (Medal Okolicznościowy oraz Odznaka Honorowa PTChem)
- Marcin Frankowski, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (Medal Okolicznościowy oraz Odznaka Honorowa PTChem)

Godność Członka Honorowego PTChem

- Agnieszka Płóciennik

Nagrody PTChem

- **Laureat Nagrody za wyróżniające się osiągnięcia naukowe, stanowiące podstawę nadania stopnia doktora habilitowanego**
Rafał Szabla, Politechnika Wrocławska
- **Laureat Nagrody za wyróżnioną rozprawę doktorską**
Adrian Walkowiak, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
- **Laureat Nagrody za wyróżnioną pracę magisterską**
Anna Ślusarczyk, Uniwersytet Wrocławski
- **Laureat Nagrody im. Jacka Rychlewskiego**
Kinga Warda, Politechnika Gdańska
- **Laureat Nagrody im. Jacka Gawrońskiego**
Aleksandra Leśniewska, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
- **Laureat Nagrody im. Bronisława Znatowicza**
Tomasz Pospieszny, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
- **Laureat Nagrody PTChem za Najlepszy Komunikat**
Zofia Milczarska, Politechnika Łódzka
Komunikat wygłoszony podczas XXI Ogólnopolskie Seminarium Doktorantów i Studentów „Na pograniczu chemii, biologii i farmacji”

Laureaci Medalu im. Zofii Matysikowej

- Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska, Uniwersyteckie Liceum Ogólnokształcące, Toruń
- Anna Kończyk, IX Liceum Ogólnokształcące im. K. Hoffmanowej, Warszawa
- Justyna Raulin, III Liceum Ogólnokształcące im. Marynarki Wojennej RP, Gdynia
- Agnieszka Mielcarek, I Liceum im. Stanisława Dubois w Koszalinie
- Wojciech Przybylski, V Liceum Ogólnokształcące im. Augusta Witkowskiego, Kraków
- Monika Gałkiewicz, III Liceum Ogólnokształcące im. Adama Mickiewicza, Katowice
- Hubert Daniel Bednarski, V Liceum Ogólnokształcące im. ks. J. Poniątkowskiego w Warszawie, VIII Liceum Ogólnokształcące im. Władysława IV w Warszawie
- Irena Cymbalak-Basałyga, II Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Wyspiańskiego w Legnicy

Dyplomy uznania - Olimpijczycy

- Marek Gajownik, XII Liceum Ogólnokształcącego im. Marii i Georga Dietrichów w Olsztynie
Złoty medal na 57. Międzynarodowej Olimpiadzie Chemicznej zorganizowanej w Dubaju w lipcu 2025 roku
- Mikołaj Sobczak, Niepubliczne Liceum Ogólnokształcącego Fundacji Królowej Świętej Jadwigi w Grodzisku Mazowieckim
Brązowy medal na 57. Międzynarodowej Olimpiadzie Chemicznej zorganizowanej w Dubaju w lipcu 2025 roku
- Juliusz Szczeszek-Biszuła, Zespół Szkół im. Henryka Sienkiewicza w Pajęcznie
Srebrny medal na 57. Międzynarodowej Olimpiadzie Chemicznej zorganizowanej w Dubaju w lipcu 2025 roku
- Michał Trochimiuk-Szczepkowski, XIV Liceum Ogólnokształcącego im. Stanisława Staszica w Warszawie
Brązowy medal na 57. Międzynarodowej Olimpiadzie Chemicznej zorganizowanej w Dubaju w lipcu 2025 roku

67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



WYKŁAD INAUGURACYJNY

Addressing an unmet need in diagnosis of diabetes for mechanism-based biomarker

Michael Chorev

*Division of Hematology, Brigham and Women's Hospital,
Harvard Medical School, Boston, MA 02115, USA*

mchorev.g@gmail.com

Diabetes is a disease defined by being an epidemic of complications caused by chronic high blood glucose. If left untreated it will lead to disabling and life-threatening complications. Frequent blood glucose monitoring is inconvenient, sometimes painful and noisy. Measurement of HbA1c, an established bystander, is too infrequent to satisfy efficient clinical response and unpredictable of complication. Glycation, a posttranslational modification, accelerated under uncontrolled diabetes leads to inactivation of CD59, a crucial regulator of the complement system. Glycated CD59 is strongly associated with diabetic complications and the biomarker targeted by the novel diagnostic test under development.



Michael Chorev graduated in Chemistry in 1976 from The Hebrew University. In 1979, after a postdoctoral training at University of California – San Diego he returned to The Hebrew University as a lecturer at the School of Pharmacy, Faculty of Medicine. Prof. Michael Chorev was the Drs. Margaret and Henry Zentner Prof. of Pharmaceutical Chemistry at School of Pharmacy, The Hebrew University, Jerusalem, from which he retired in 1995 and moved to Beth Israel Deaconess Medical Center (BIDMC), Harvard Medical School, Boston. During his postdoctoral training

he conceptualized and developed the partial retro-inverso modification as a novel and advantageous topochemical modification of linear peptides. At the Hebrew University he contributed to the development of Senktide and Septide, tachykinin receptor sub-type specific analogs of Substance P. He was a co-inventor of Exelon (Rivastigmine), an acetylcholinesterase inhibitor. In 1997 Exelon was approved by FDA for treating symptoms of dementia associated with mild to moderate Alzheimer. This was followed by the development of Ladostigil a novel multimodal neuroprotective drug that acts as a reversible acetyl- and butylcholinesterase inhibitor and an irreversible monoamine oxidase B inhibitor. a promising drug for neurodegenerative disorders in preclinical studies but failed in phase 2b trail. As a Visiting Scientist at Merck Sharp and Dohme Research Laboratories, West Point, PA, between 1986-1991 he worked on the development of potent parathyroid hormone (PTH)- and PTH-related peptide (PTHrP)-derived antagonists that could be

targeting different states of hyperparathyroidism and humoral hypercalcemia of malignancy. At BIDMC, Harvard Medical School, efforts were directed toward understanding the details of bimolecular PTH/PTHrP and cognitive receptor interactions. Photoaffinity labeling of the PTH receptor by crosslinking radioactive and photoreactive PTH/PTHrP analogs was followed by detailed analysis that generated important structural insight of this complex. In 2004 Prof. Chorev moved acrossed the street and joined the Translational Research Laboratory at the Hematology Division, Brigham and Women's Hospital, Harvard Medical School, where he worked on the development of small molecule inhibitors of translation initiation as potential anti-cancer drugs and on the development of a novel diagnostic paradigm for diabetes based on recently discovered disease-associated biomarker CD59, a crucial regulator of the complement system. This effort led to the foundation of Mellitus Inc., a startup dedicated to the development of a CD59-based clinical diagnostic assay in which he was co-founder and a Board Member. In 2001 Prof. Chorev was a recipient of "The Lady Davis Trust Visiting Professor Fellowship" from The Hebrew University that contributed to collaborative research projects. The Israeli Association for Medicinal Chemistry honored Prof. Chorev by establishing "Prof. Chorev Award for Excellence in Medicinal Chemistry and Drug Design" (2002-2011). Prof. Chorev is the recipient of the 2013 Vincent du Vigneaud Award from the American Peptide Society, recognizing his outstanding achievements in peptide research. Prof. Chorev served as a Co-Chair of the 18th American Peptide Symposium (2001-2003) and hosted it in Boston.



67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



WYKŁADY PLENARNE

Cross-Coupling of Amides by N–C(O) Activation and N-Heterocyclic Carbene Ligand Development

Michał Szostak

Department of Chemistry, Rutgers University Newark, NJ 07102, USA

Development of strategies encompassing activation of inert bonds has revolutionized organic synthesis. N-Heterocyclic carbenes (NHCs) represent a tremendously important and versatile class of ligands in organometallic chemistry and catalysis. In this lecture, advances in the selective activation of amide bonds by destabilization-controlled metal insertion into the N–C(O) bond as well as the design of new, highly active NHC catalysts will be presented. The amide bond activation reactions are enabled by rationally-tuned decrease of amidic resonance and ground-state-destabilization, which is a leading theme of this thriving cross-coupling manifold. The transition-metal-catalyzed crosscoupling of N–C(O) bonds holds a potential for widespread synthetic and biological applications. The selectivity in amide bond cross-coupling will be discussed. Representative examples to be discussed include Pd-, Ni- and Rh-catalyzed (1) acyl, and (2) aryl cross-couplings. Recent advances in decarbonylative cross-coupling of carboxylic acids by selective generation of acyl-to-aryl metal intermediates for cross-coupling reactions of general carboxylic acid electrophiles will be presented. The ligands discussed represent several classes of NHCs and NHC-metal complexes that enable steric and electronic tuning of the metal center by complementary strategies relying on (1) backbone, (2) wingtip, and (3) ancillary ligand development. Steric and electronic tuning of the carbene center is a recurring theme, encompassing imidazol-2-ylidenes, imidazo[1,5-a]pyridine-3-ylidenes, thiazol-2-ylidenes and cyclic (alkyl)(amino)carbenes.



The Challenge of Ecological Chemistry for Nature

Claude Grison

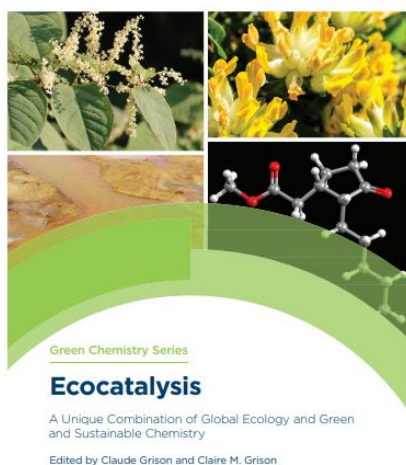
*Laboratoire de Chimie bio-inspirée et d'Innovations écologiques ChimEco UMR 5021 CNRS –
Univ. Montpellier*

claud.grison@cnrs.fr

In an international context of ecological, climatic, and economic crisis, research must prioritize a new interdisciplinary approach to chemistry, capable of building a different future. Thus, the objective of this conference is to demonstrate that green and sustainable chemistry can contribute to solving environmental problems responsible for the collapse of biodiversity. Today, chemistry is solely focused on the search for "cleaner" synthesis processes, whereas it can be much more ambitious, as it has the fundamental means to contribute, in synergy with scientific ecology, to resolving major environmental concerns and meeting the Sustainable Development Goals.

In this context, the conference will present a new green sector, based on a disruptive innovation in chemistry called ecocatalysis or ecological catalysis.^{1,2} The concept of ecocatalysis has made it possible to overcome the limitations of existing methods in traditional chemistry, thanks to a new generation of functional, ecological, stable, and recyclable catalytic materials. The structures and properties of these new materials are unique and linked to the biodiversity and nature of the plant species used in the ecological restoration of degraded ecosystems. Ecocatalysts have made it possible to revisit most of the major mechanisms of organic chemistry with a new vision: ecocatalysts are not simple substitutes for metallurgical catalysts, but new tools incorporating an interdisciplinary approach combining nature, ecology, chemistry, research, and industry.

This connection is not self-evident. However, the objective of this research is to demonstrate that it is possible to integrate economic activity, technological optimism, and the search for innovative environmental strategies as a vector for sustainable development.



References: Ecocatalysis: A unique combination of global Ecology and green and sustainable Chemistry, RSC Green Chemistry, 2025, C. Grison, C.M. Grison
<https://chimeco.umontpellier.fr/> @RoySocChem

Adsorbenty węglowe – od węgla kopalnych po materiały odpadowe

Robert Pietrzak

*Zakład Chemii Stosowanej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul.
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

robert.pietrzak@amu.edu.pl

Obserwowany w ostatnich dziesięcioleciach gwałtowny wzrost liczby ludności, rozkwit metropolii, konsumpcyjny styl życia oraz wykorzystywanie zasobów spowodowały szybkie wytwarzanie odpadów przemysłowych i komunalnych. Skażenie powietrza, wód oraz gleb jest jednym z największych globalnych problemów XXI wieku. Skala tego zjawiska nie pozwala na bierność i wymusza konieczność opracowania lepszych, skuteczniejszych i korzystnych dla środowiska technologii, pozwalających na zniwelowanie skutków działań człowieka. W tym celu poszukuje się m.in. adsorbentów, które są swoistymi „oczyszczaczami”. Jednymi z takich materiałów są materiały węglowe, które znajdują zastosowanie w adsorpcji zanieczyszczeń z fazy ciekłej i gazowej.

Adsorbenty węglowe są popularnymi, tanimi i skutecznymi adsorbentami, używanymi w wielu gałęziach gospodarki. Dzięki swoistej strukturze chemicznej są wykorzystywane do adsorpcji zarówno związków organicznych, jak i nieorganicznych, a także polarnych i niepolarnych związków występujących w formie dysocjowanej i cząsteczkowej. Możliwość tak wszechstronnego adsorbowania jest związana przede wszystkim ze stopniem rozwinięcia ich powierzchni właściwej, a także z rodzajem struktury porowatej i wyjątkowym charakterem ich powierzchni. Ważnym aspektem z punktu patrzenia ochrony środowiska jest fakt, że są to materiały nietoksyczne, które dają się zregenerować. Uniwersalność adsorbentów węglowych, niska cena ich prekursorów oraz bardzo szerokie spektrum zastosowania powoduje, że zapotrzebowanie na nie wzrasta z roku na rok.

Niska cena i szerokie spektrum zastosowań adsorbentów węglowych wynika z mnogości materiałów używanych do ich tworzenia. Prekursorem, czyli materiałem wyjściowym do ich otrzymywania może być dowolny materiał zawierający węgiel w połączeniach organicznych. Oczywistymi są: węgiel kamienny i brunatny, koks, torf i drewno, jednak w ostatnich latach co raz większe znaczenie w ich otrzymywaniu zyskują materiały odpadowe pochodzenia rolniczego i przemysłowego.

Chemicznie modyfikowane mRNA do zastosowań terapeutycznych

Jacek Jemielity

Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski

Od kilkudziesięciu lat naukowcy z całego świata starają się odkryć skuteczne metody walki z chorobami trudnymi do leczenia tradycyjnymi metodami, takimi jak nowotwory, genetyczne choroby rzadkie. Nadzieją na poprawę tej sytuacji jest tzw. terapia genowa, w której środek leczniczy dostarczany jest w postaci przepisu genetycznego, który następnie ulega ekspresji w komórkach pacjenta. W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono w tym kontekście informacyjnemu RNA (mRNA), które jest genetycznym przepisem na konkretne białko. Zwieńczeniem tych wysiłków było opracowanie szczepionek mRNA przeciwko koronawirusowi, które jako pierwsze zostały zatwierdzone do powszechnego stosowania. Na drodze do skutecznych terapii opartych na mRNA pojawiło się wiele problemów, które udało się rozwiązać, ale jest też miejsce na kolejne ulepszenia otwierających drogę do nowych zastosowań. Podczas wykładu prelegent przedstawi ideę terapii genowych opartych na mRNA i ich ogromny potencjał wykraczający poza terapie przeciwnowotworowe i przeciwwirusowe. Opowie o głównych problemach związanych z rozwojem tej nowatorskiej terapii i sposobach ich rozwiązania z wykorzystaniem metod chemicznych, w tym opracowanych w jego Zespole.



Prawie pół wieku peregrynacji po ziemiach rzadkich

Stefan Lis

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wiedza naukowa to efekt podejmowanych przez nas działań w wymiarze zarówno indywidualnym, jak i zespołowym. Oznacza to, że relacje międzyludzkie są jednym z kluczowych elementów uprawiania nauki. W procesie badawczym istotne są metody, materiały, nowoczesne laboratoria i instrumenty. Szczególną jednak rolę odgrywa fundamentalny dyskurs oraz wymiana poglądów i podejmowanie nowych tematów we współpracy z wybitnymi osobowościami w kraju i zagranicą, pozwalające na aplikowanie nowych metod oraz dogłębne rozumienie potencjału ziem rzadkich we współczesnej nauce i innowacyjnych technologiach. Takie działania umożliwiały mi inicjowanie nowych obszarów badawczych i skuteczną ich realizację we wspólnych pracach poszerzających nasze horyzonty poznawcze.

Rozpoczęte przeze mnie prawie 50 lat temu badania nad związkami ziem rzadkich, będącymi ważną i interesującą grupą związków w aspekcie zarówno badań podstawowych jak również ich potencjału aplikacyjnego. Pierwsza część wykładu dotyczy syntezy, procesów kompleksowania oraz analizy strukturalnej oraz charakterystyki spektroskopowej (luminescencja, luminescencja sensybilizowana, chemiluminescencja, procesy przenoszenia energii) kompleksów jonów lantanowców (Ln) z różnymi grupami ligandów organicznych i nieorganicznych [1,2].

Znaczną część wykładu poświęcam wybranym nanomateriałom opartym o nieorganiczne matryce (np.: fluorki, borany, fosforany, wanadany, etc.), które domieszkowane luminescencyjnymi jonami Ln³⁺, charakteryzują się efektywną emisją i wysoką stabilnością fotofizyczną. Otrzymane na ich bazie nanoluminofory, NL, i nanoluminofory upkonwertujące, UCNL, o wysokiej krystaliczności i czystości fazowej oraz małej wielkości nieaglomerowanych cząstek scharakteryzowano dogłębnie strukturalnie i spektroskopowo [3]. Zsyntetyzowane, w intencjonalnie zaprojektowanych warunkach, domieszkowane jonami Ln³⁺/(Ln²⁺) nanomateriały NL i/lub UCNL oraz ich sfunkcjonalizowane powierzchniowo układy (rdzeń-powłoka, luminescencyjno-magnetyczne, etc.) wykazały ogromny potencjał aplikacyjny, m.in. jako innowacyjne, bezkontaktowe czujniki optyczne ciśnienia i/lub temperatury (nanomanometria i nanotermometria) w szerokim zakresie ciśnienia/temperatury [4,5]. Sfunkcjonalizowane pożądanymi ligandami organicznymi NL i UCNL umożliwiające tworzenie wielofunkcyjnych nanomateriałów, wykazujących jednocześnie efektywną wielobarwną emisję i wysoką biokompatybilność, skutecznie użyto jako wielofunkcyjne modyfikatory luminescencyjne i/lub magnetyczne wbudowane do włókien celulozowych lub papieru, potwierdziły skuteczność ochrony dokumentów (odzieży) przed fałszowaniem [6]. NL są też ważnymi związkami do badań biomedycznych i do celów analitycznych [7]. Wysoce czułe i selektywne metody fluorescencyjne, oparte o transfer energii od analitu do jonu Ln³⁺ (Tb lub Eu) nanocząstki np.: CaF₂:Tb³⁺ pokryte powłoką ligandów organicznych, mogą służyć do oznaczania form specjacyjnych metali (np. Cu²⁺), Al³⁺) w próbkach wody [8].

1. S. Lis, J. Alloys Compd. 2002, 341, 45. 2. A. M. Kłonkowski, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, Z. Hnatejko, M. Elbanowski, Chem. Mat. 2003, 15, 656. 3. T. Grzyb, S. Lis, Inorg. Chem. 2011, 50, 8112. 4. M. Runowski, A. Shyichuk, A. Tyminski, T. Grzyb, V. Lavín, S. Lis, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10, 17269. 5. T. Zheng, M. Sójka, M. Runowski, P. Woźny, S. Lis, E. Zych, Advanced Optical Materials 2021, 9, 2101507. 6. M. Skwierczyńska, N. Stopikowska, P. Kulpiński, M. Klonowska, S. Lis, M. Runowski, Nanomaterials 2021, 12, 1926. 7. D. Kwiatek, L. Mrówczyńska, N. Stopikowska, M. Runowski, A. Lesicki, S. Lis, ChemMedChem 2020, 15, 1400. 8. V. N. K. B. Adusumalli, P. Woźny, S. Lis, Y. I. Park, ACS Appl. Nano Mater. 2024, 7, 15), 17678-17687



Peptide Organic Chemistry for Life Sciences: Proof-of-Concept in Diagnostics, Therapeutics and Cosmeceuticals

Anna Maria Papini Pept

Lab – Department of Chemistry “Ugo Schiff”, University of Florence, Italy

annamaria.papini@unifi.it

Peptides, as natural and sustainable biomolecules, exhibit exceptional biological properties that make them highly attractive across diverse sectors, from pharmaceuticals and diagnostics to personal care and advanced materials. Their growing prominence, particularly in drug development, is driven by a unique combination of advantages over protein therapeutics and small molecules: enhanced potency and specificity, reduced immunogenicity, and cost-effective manufacturing. Global interest is reflected in the peptide therapeutics market, projected to exceed USD 50 billion by 2026. Advances in robust synthetic methodologies, scalable from laboratory to industrial production, have enabled innovative applications. At the University of Florence in PeptLab (www.peptlab.unifi.it), our work spans the development of a versatile platform for side chain-to-side chain stapled peptide analogues as antiviral and antibacterial drug candidates, to supporting API producers in efficient, GMPcompliant large-scale manufacturing. In diagnostics, we have developed peptide probes for the detection and characterization of disease-specific antibodies, including biomarkers for autoimmune disorders, assessment of cross-reactivity in malaria-endemic regions pre-COVID-19, and monitoring anti-drug antibodies in patients treated with biologics.

Recognizing the role of personal care in overall well-being, we have also pioneered peptides for cosmeceutical applications, including the collagen-modulating bio-peptide Definisse KP1, recently licensed and commercialised by RELIFE. Across all projects, our peptide-based bioactive molecules are conceived with sustainability in mind, integrating green synthetic methodologies and targeting effective technology transfer to industry. This approach ensures not only scientific excellence but also tangible societal impact, fostering innovation beyond the state of the art and laying the groundwork for new start-up companies.

[1] S. Cantel et al. J. Org. Chem. 2008. DOI: 10.1021/jo800142s [2] C. Testa et al. J. Med. Chem. 2014. DOI: 10.1021/jm501027w [3] A. D’Ercole et al. Peptide Science 2020. DOI: 10.1002/pep2.24159 [4] M. Quagliata et al. ACS Omega 2023. DOI: 10.1021/acsomega.3c01436 [5] J. Grabeck et al. ACS Infectious Diseases 2024. DOI: 10.1021/acsi-nfecdis.4c00078 [6] M. Quagliata et al. Biochemistry 2025. DOI : 10.1021/acs.biochem.5c00101 [7] A.S. Tino et al. Angewandte Chemie International Edition 2025. DOI: 10.1002/anie.202420134\ [8] F. Nuti et al. J. Enzyme Inhib. Med. Chem. 2023. DOI:10.1080/14756366.2023.2254019 [9] M. Quagliata et al. Trends in Chemistry 2025. DOI: 10.1016/j.trechm.2025.04.004 [10] A. D’Ercole et al. Org. Process Res. Dev. 2021. DOI: 10.1021/acs.oprd.1c0036 [11] M.T.C. Walvoort et al. Scientific Reports 2016. DOI: 10.1038/srep39430 [12] A. Staśkiewicz et al. Frontiers in Chemistry 2022. DOI: 10.3389/fchem.2022.885180 [13] M. Kijewska et al. Molecules 2020. DOI: 10.3390/molecules25030755 [13] F. Real-Fernández Clinica Chimica Acta 2021. DOI: 10.1016/j.cca.2021.01.002 [14] A. Traoré et al. Frontiers in Immunology 2022. DOI: 10.3389/fimmu.2022.856033 [15] H. Rusche et al. Scientific Reports 2021. DOI: 10.1038/s41598-021-95920-9 [16] P. Ledwoń et al. J. Enzyme Inhib. Med. Chem. 2023. DOI: 10.1080/14756366.2023.2193676 [17] D. Wyrzykowski et al. Journal of Peptide Science 2024. DOI: 10.1002/psc.354 [18] F. Errante et al. J. Med. Chem. 2024. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.4c00137 [19] B. Kolesinska et al. Eur J.O.C. 2015. DOI: 10.1002/ejoc.201402862 [20] L. Pacini et al. Journal of Peptide Science 2024. DOI : 10.1002/psc.3605 [21] L. Pacini et al. Int. J. Pept. Prot. Therap. 2025, DOI: 10.21203/rs.3.rs-5738025/



Modelowanie molekularne – opis dynamiczny. Wybrane przykłady zastosowań dynamiki molekularnej.

Zdzisław Latajka

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

zdzislaw.latajka@uwr.edu.pl

W ostatnich kilkunastu latach metody modelowania molekularnego oparte na metodach chemii kwantowej (metody *ab initio* oraz teorii funkcjonałów gęstości) są powszechnie stosowane przy badania prostych i złożonych układów molekularnych. Należy podkreślić, że w tych badaniach dynamiczny charakter układów jest całkowicie zaniedbany.

Szybki rozwój mocy obliczeniowych komputerów oraz efektywnych programów umożliwia uwzględnienie dynamicznego zachowania układów molekularnych. W szczególności są przydatne metody dynamiki molekularnej w sformułowaniu Cara i Parrinello (Car-Parrinello Molecular Dynamics, CPMD). Jednakże ta metoda nie uwzględnia kwantowego charakteru cząstek np. protonu w mostkach wodorowych. Efekty kwantowe są uwzględnione w metodzie dynamiki molekularnej połączonej z formalizmem całek po trajektoriach (Path Integral Molecular Dynamics, PIMD).

Na wykładzie zostaną przedstawione wybrane przykłady zastosowań metod dynamiki molekularnej CPMD i PIMD dla silnych wiązań wodorowych X-H...Y. W szczególności wykazana zostanie ważna rola efektów kwantowych dla protonu w mostkach wodorowych (tunelowanie), wpływ otoczenia krystalicznego a także wpływ dynamiki rozpuszczalnika na rozkład protonu w mostkach wodorowych (solvatomeria).

Endoendryczne fulereny, zawierające atomy lub małe cząsteczki wewnątrz klatki fulerenowej, są przedmiotem intensywnych badań ze względu na ważne właściwości i potencjalne zastosowania (np. w medycynie – dostarczanie leków, elektronice czy optyce). W drugiej części wykładu zostaną przedstawione wyniki symulacji komputerowej za pomocą metody CPMD wpływu uwięzionych w klatce fulerenowej prostych cząsteczek na stabilność i właściwości endoendrycznego fulerenu C₇₀O₃



Między intencją a realizacją: podstawa programowa kształcenia ogólnego a konstrukcja egzaminu maturalnego z chemii

Robert Zakrzewski

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii

robert.zakrzewski@chemia.uni.lodz.pl

Egzamin maturalny z chemii stanowi jedno z kluczowych ogniw systemu oceny osiągnięć uczniów na zakończenie etapu kształcenia ogólnego, zapewniając zarazem porównywalność wyników w skali ogólnokrajowej. Pełni zarówno funkcję diagnozowania osiągnięć ucznia – poświadcza opanowanie przez absolwenta wymaganego prawem poziomu wiadomości i umiejętności w zakresie języka polskiego, matematyki oraz języka obcego nowożytnego na poziomie podstawowym, a także jednego wybranego przedmiotu na poziomie rozszerzonym – jak i funkcję określania poziomu wykształcenia ogólnego oraz zastępuje egzamin wstępny do szkół wyższych.

W wystąpieniu podjęto próbę analizy koncepcji egzaminu maturalnego z chemii w świetle realizacji celów kształcenia ogólnego określonych w podstawie programowej dla liceum ogólnokształcącego i technikum. Przedstawiono zasady konstrukcyjne egzaminu, oparte na operacjonalizacji wymagań programowych oraz na doborze typów zadań egzaminacyjnych.

Podkreślono rolę egzaminu w upowszechnianiu wysokiej jakości nauczania chemii, wzmacnianiu znaczenia umiejętności rachunkowych, interpretacyjnych i analitycznych, a także w promowaniu poprawnego rozumowania naukowego. Wskazano, że arkusz egzaminacyjny umożliwia ocenę zarówno wiedzy, jak i umiejętności, a jego struktura sprzyja stosowaniu oceniania kryterialnego.

Omówione zostaną również działania modernizacyjne, ukierunkowane na dalsze podnoszenie jakości egzaminu oraz jego zgodności z celami kształcenia ogólnego, w tym rozwój form zadań opartych na analizie danych, opisie doświadczeń oraz procesów chemicznych. W końcowej części wystąpienia zaprezentowano możliwe kierunki dalszego rozwoju egzaminu, takie jak wdrażanie rozwiązań opartych na technologii cyfrowej oraz zwiększenie udziału zadań mierzących kompetencje wyższego rzędu.

Celem wystąpienia jest refleksja nad warunkami niezbędnymi do zapewnienia większej spójności pomiędzy celami kształcenia a praktyką egzaminacyjną w zakresie chemii.



Two Decades of Selenium-Based Redox Catalysis: New Horizons in Green and Biological Chemistry

Claudio Santi

University of Perugia.

claudio.santi@unipg.it

In the last twenty years, our research has significantly contributed to establishing seleniumbased redox catalysis as a valuable tool in both sustainable synthetic chemistry and biological applications. Through the design and development of novel organoselenium catalysts, we have demonstrated their efficiency in promoting oxidative transformations under mild, environmentally benign conditions. Our work has also elucidated key mechanistic aspects of selenium redox cycles, providing a deeper understanding of their catalytic behavior and reactivity. More recently, we have extended these findings to biological systems, developing selenium-containing compounds capable of mimicking native antioxidant enzymes and modulating cellular redox balance. These results open new perspectives for the application of selenium catalysis not only in green chemistry but also in redox medicine and chemical biology. This presentation will showcase the evolution of our approach, key milestones, and future directions in this rapidly advancing field



67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



PREZENTACJE SPONSORÓW

Efficient Handling of Challenging Liquids in Laboratory Pipetting

dr Hamid Heidari, Dawid Stolc

Eppendorf SE, Bionovo.pl

heidari.h@eppendorf.at, dstolc@bionovo.pl

Bionovo, the authorized partner of Eppendorf in Poland, has long been committed to supporting laboratories across the country with high-quality liquid handling solutions, advanced laboratory equipment, and expert technical guidance. Through close collaboration with Eppendorf, Bionovo not only delivers cutting-edge tools but also shares practical knowledge to help researchers overcome everyday challenges in experimental workflows.

In this session, a representative from Eppendorf will address the complexities of working with non-standard liquids

Accurate liquid handling is a critical factor in ensuring the reliability and reproducibility of experimental data. However, samples with complex physical properties—such as high viscosity, volatility, foaming behavior, or low surface tension—pose significant challenges to standard pipetting workflows. This study presents practical methodologies for managing such difficult liquids using manual pipettes. Key focus areas include minimizing systematic and random errors, selecting appropriate pipetting tools and accessories, and optimizing technique to maintain precision under demanding conditions. The proposed strategies aim to enhance experimental consistency and data integrity, even when working with the most problematic liquid samples.



VR jako narzędzie wspierające proces dydaktyczny w laboratoriach chemicznych

Artur Kapała

Asseco Data Systems S.A.:

Wdrożenie technologii wirtualnej rzeczywistości (VR) w dydaktyce akademickiej otwiera nowe perspektywy dla kształcenia studentów kierunków przyrodniczych i technicznych. Symulatory VR stanowią istotne wsparcie dla kadry dydaktycznej, umożliwiając realizację zajęć w formie interaktywnych środowisk edukacyjnych, które zwiększają atrakcyjność procesu nauczania i budują innowacyjny wizerunek uczelni. Szczególne znaczenie VR zyskuje w obszarze laboratoriów chemicznych, nie zastępuje ich, lecz efektywnie je uzupełnia. Technologia ta pozwala studentom lepiej przygotować się do ćwiczeń praktycznych, wspiera rozumienie mechanizmów reakcji chemicznych oraz stwarza warunki do bezpiecznego przeprowadzania reakcji, które w rzeczywistych laboratoriach są często niemożliwe do realizacji z uwagi na koszty, ryzyko lub ograniczenia techniczne. Tym samym VR wpisuje się w nurt dydaktyki przyszłości, łącząc walory praktyczne z innowacyjnymi rozwiązaniami technologicznymi, które podnoszą prestiż i konkurencyjność uczelni.



Gdzie jeszcze znajdziemy „wieczne chemikalia”? Relacja z osiągnięć Shimadzu w obszarze analizy PFAS.

Paweł Stalica

Shimpol

pawel.stalica@shim-pol.pl

Odpowiedź na pytanie zawarte w tytule wydaje się prosta – wszędzie! Skąd zatem pomysł na tak popularne zagadnienie jak substancje PFAS, czyli substancje per- i polifluoroalkilowe? PFAS to zbiorcza nazwa około 5000 związków chemicznych szeroko wykorzystywanych w przemyśle oraz w przedmiotach powszechnego użytku. Mają one szkodliwy wpływ zarówno na środowisko jak i zdrowie człowieka. Mówi się o nich od lat, ale to w ostatnim czasie są przedmiotem szczególnie intensywnych badań Europejskiej Agencji Chemikaliów i amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska. Efektem tych prac są coraz liczniejsze regulacje ograniczające ich stosowanie, a co za tym idzie konkretne wytyczne w zakresie dopuszczalnych poziomów występowania w produktach i w środowisku, czy wodzie pitnej. Ze świadomością zagrożenia ze strony PFAS rośnie liczba spraw sądowych na tym tle, a za tym rośnie również liczba instalacji aparatury analitycznej, a ta jest wieloraka. Firma Shim-Pol oferuje w tym zakresie szczególnie kompletne portfolio wzorców, eluentów, urządzeń do przygotowania próbek jak i samej analizy instrumentalnej. Robot Trajan do automatycznego przygotowania próbek gleby on-line sprzężonego z LC-MS/MS Shimadzu, robot Biotage® PrepXpert-8 należą do najnowszych rozwiązań na rynku. Spektrometry LCMS-8065 XE Shimadzu zostały opracowane i dedykowane do analizy tej konkretnej grupy związków – PFAS.



67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



S01

CHEMIA ORGANICZNA, SUPRAMOLEKULARNA I METALOORGANICZNA

Synthesis of abiotic polymers with controlled primary structure

Róża Szweda

*Programmable Polymers Group, Center for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań**rozaszweda@gmail.com*

The precise control of monomer sequences and stereochemistry is fundamental to the structure and function of biological macromolecules such as proteins and nucleic acids. Translating this concept into the realm of synthetic polymers opens up new possibilities for the preparation of macromolecules with sophisticated functions tailored for specific applications that extend beyond physiological conditions.¹ In this study, we present an approach that integrates one-pot multistep synthesis with the concept of iterative exponential growth, unlocking access to discrete, stereo-regulated polyurethanes with defined monomer sequences.^{2,3} The presented methodology enables the synthesis of 40-mer polyurethanes in a reduced number of steps, eliminating yield losses typically associated with stepwise isolation in multistep solution synthesis. We further demonstrated that the method is effective for synthesizing non-symmetrical polymer sequences. As demonstrated by spectroscopic analyses, stereocontrol appears to be a key parameter for modulating polyurethane folding and three-dimensional architectures, paving the way for the scalable production of abiotic polymers that can mimic the structural characteristics of artificial proteins and unlock new possibilities for adapting material properties and functions to highly specific applications.

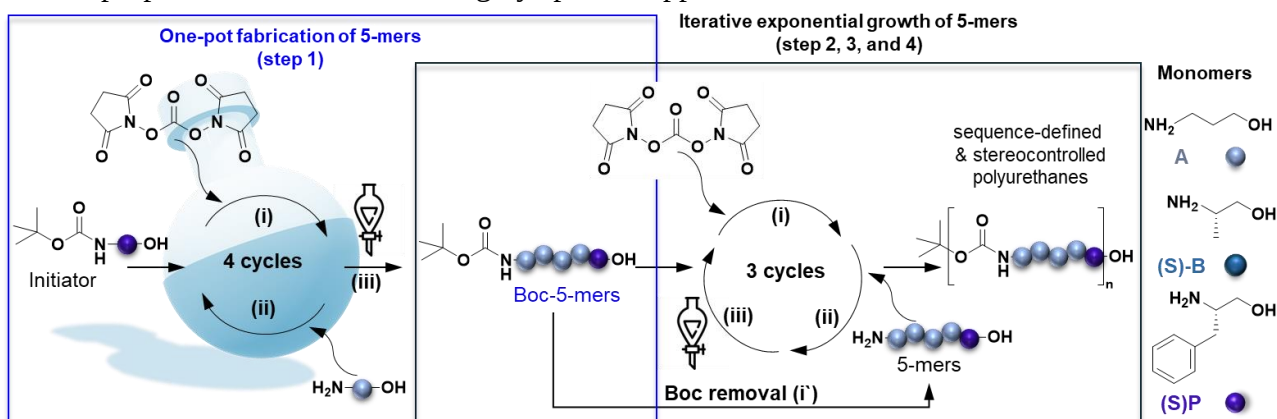


Fig. 1. Synthesis of polyurethanes with primary sequence control - towards materials mimicking protein features.

Acknowledgements: The presented results were financed by the National Science Centre under grants no. 2018/31/D/ST5/01365, 2021/43/I/ST4/01294, 2021/42/E/ST4/00010, and the National Centre for Research and Development project no. LIDER/27/0148/L-12/20/NCBR/2021, as well as the ERC Starting Grant no. 101116700.

1. Szweda, R. *Prog Polym Sci* 2023, 145, 101737
2. Cwynar, P., Pasikowski, P., Szweda, R. *Eur Polym J*, 2023, 182, Sharma, A., Cwynar, Anna Jose, A., Gupta, V., Szweda, R., 10.26434/chemrxiv-2023-xxcfb-v2

Strategia syntezy układów aktywnych biologicznie oparta na właściwościach związków fosforoorganicznych

Jakub Adamek, Anna Kuźnik, Dominika Kozicka, Mirosława Grymel, Agnieszka Październiok-Holewa

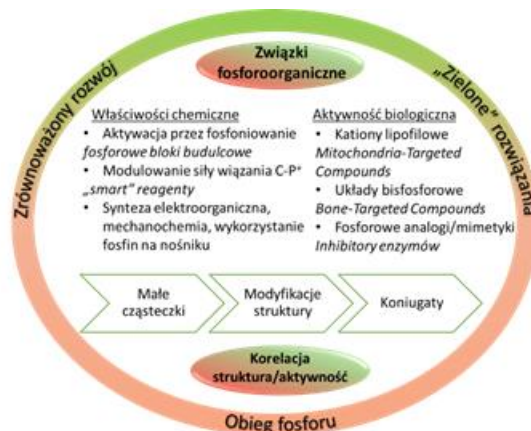
¹Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, Politechnika Śląska

²Centrum Biotechnologii, Politechnika Śląska

jakub.adamek@polsl.pl

„Zielona rewolucja”, która dzieje się na naszych oczach i wpływa na każdy aspekt życia, stawia także coraz trudniejsze wyzwania w dziedzinie syntezy chemicznej. Wciąż pożądane są nowe rozwiązania i pomysły mające na celu ochronę środowiska z uwzględnieniem zasad zrównoważonego rozwoju. W tym kontekście ogromne znaczenie ma optymalizacja warunków syntezy (np. zmniejszenie kosztów energii i zużycia odczynników, etc.), wykorzystanie ekologicznych rozpuszczalników („green solvents”) czy też odczynników wielokrotnego użytku. Wspomaganie ultradźwiękami lub mikrofalami, elektrochemia organiczna lub mechanochemia dają potężne narzędzia do prowadzenia reakcji w nowoczesny i przyjazny środowisku sposób.

Spośród wielu interesujących klas związków chemicznych, związki fosforoorganiczne zapewniają pod tym względem wiele ciekawych możliwości, jako odczynniki (substraty, prekursorzy aktywnych półproduktów, takich jak ylidy lub kationy typu iminiowego), katalizatory (PTC, organokatalizatory) i rozpuszczalniki (PILs) [1]. Ze względu na ciekawe właściwości, zwłaszcza różnokierunkową aktywność biologiczną, znajdują one szerokie zastosowanie w medycynie (leki na schorzenia kości, leki przeciwnowotworowe), rolnictwie (np. pestycydy) oraz przemyśle (np. produkcja smarów) [2].



Rys. 1. Główne kierunki strategii syntezy układów bioaktywnych z wykorzystaniem związków fosforoorganicznych.

Głównym celem wystąpienia jest zaprezentowanie nowych kierunków syntezy układów o znaczeniu biologicznym realizowanych w naszej grupie badawczej, z wykorzystaniem zarówno właściwości chemicznych (aktywacja przez fosfoniowanie, modulowanie siły wiązania C-P⁺) jak i biologicznych (kierowanie na mitochondria, kierowanie na kości) związków fosforoorganicznych.

Podziękowanie: Praca została dofinansowana w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza realizowanego na Politechnice Śląskiej w latach 2024–2026 (04/020/SDU/10-21-02).

1. O.I. Kolodiazhnyi, Symmetry 2021, 13, 889.

2. D.W. Allen, D. Loakes, J. Tebby, Organophosphorus Chem. 2016, 45, 132-169.

Nowe ligandy w reakcjach sprzęgania krzyżowego katalizowanych przez żelazo

Marlena Kardela^a, Michał Szostak^b, Elwira Bisz^a

^a Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii i Farmacji, ul. Oleska 48, 45-052 Opole

^b Uniwersytet Rutgersa, Wydział Chemii, 73 Warren Street, Newark, NJ 07102, USA

ebisz@uni.opole.pl

Tworzenie nowych wiązań węgiel–węgiel za pomocą reakcji sprzęgania krzyżowego stanowi obecnie jedno z kluczowych narzędzi syntezy organicznej, znajdujące zastosowanie zarówno w laboratoriach badawczych, jak i w skali przemysłowej.^{1,2} W tym kontekście reakcje sprzęgania prowadzone z udziałem katalizatorów żelazowych mają ogromny potencjał do szerokiego zastosowania, co związane jest przede wszystkim z niską ceną żelaza, jego łatwą dostępnością oraz znikomą toksycznością.^{3,4,5} Należy jednak zaznaczyć, że obecnie największe znaczenie spośród dotychczas zbadanych katalizatorów żelazowych ma układ katalityczny bazujący na *N*-metylopirolidynie (NMP), którego właściwości reprotoksyczne istotnie ograniczają jego zastosowania przemysłowe.

W niniejszej pracy przedstawione zostaną najnowsze rezultaty badań nad opracowaniem nowych żelazowych układów katalitycznych bazujących na tzw. ligandach O-koordynujących oraz *N*-heterocyklicznych karbenach (NHC), efektywnych w sprzęganiu Kumady. Nowe ligandy umożliwiły wydajne prowadzenie reakcji alkilowania oraz arylowania szerokiego zakresu substratów elektrofilowych. Reakcje przebiegały z wysoką wydajnością (sięgającą 98%), dobrą selektywnością i szeroką tolerancją grup funkcyjnych. Opracowana przez nas przyjazna dla środowiska metoda z wykorzystaniem ligandów koordynujących przez atom tlenu, okazała się wysoce efektywna głównie w tworzeniu wiązań C(sp²)–C(sp³), przy czym związki NHC pozwoliły na tworzenie wiązań C(sp³)–C(sp²) oraz C(sp³)–C(sp³). Ponadto, w niniejszej pracy zostanie zaprezentowany praktyczny potencjał opracowanych metod katalitycznych, głównie w syntezie związków o znaczeniu farmaceutycznym. Otrzymane wyniki potwierdzają, że żelazowe układy katalityczne z nowymi ligandami stanowią realną alternatywę dla klasycznych systemów palladowych – bezpieczniejszą, tańszą i bardziej przyjazną środowisku.

Podziękowanie: Narodowe Centrum Nauki (Grant nr 2019/35/D/ST4/00806).

1. A. de Meijere, S. Bräse, M. Oestreich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More*, Wiley, New York, 2014
2. G. Molander, J. P. Wolfe, M. Larhed, *Science of Synthesis: Cross-Coupling and Heck-Type Reactions*, Thieme, Stuttgart, 2013
3. A. Fürstner, *ACS Cent. Sci.* 2016, 2, 778
4. E. Bisz, M. Szostak, *ChemSusChem* 2017, 10, 3964
5. A. Piontek, E. Bisz, M. Szostak, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 11116

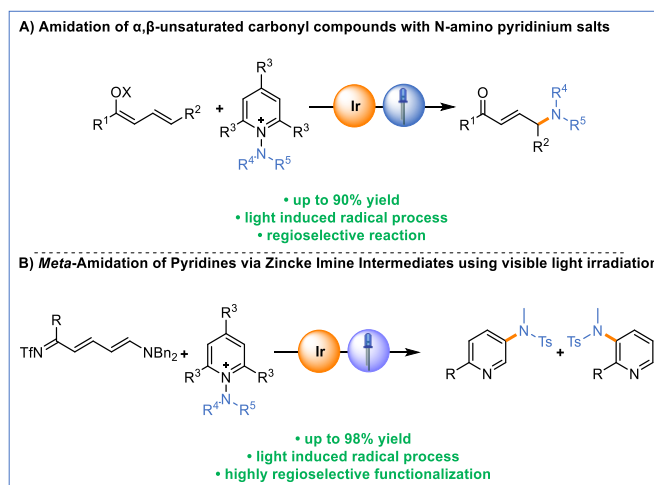
Application of *N*-Amino pyridinium salts in photochemistry

Dorota Gryko

Instytut Chemii Organicznej PAN, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa.

dorota.gryko@icho.edu.pl.

Amines play crucial roles as biologically active compounds in medicine, as synthetic intermediates in organic chemistry.¹ Along this line, *N*-amino pyridinium salts have recently received a lot of attention as precursors to generate *N*-centered radicals via photochemical means.² These are attractive for generating new C-N bonds, giving access to γ -aminocarbonyl moieties³ or *meta*-functionalized pyridine.⁴ Upon light irradiation, electron transfer from the excited state of the Ir(III)*-catalyst to the *N*-amino pyridinium salt results in the N-N bond cleavage generating an amidyl radical. Subsequent addition of the radical to the enolate and functionalized Zincke imine affords a carbon-centered radical, which after oxidation and cation formation leads to γ -aminated products and *meta*-functionalized pyridine derivatives.³⁻⁴ The photocatalytic vinylogous reaction of dienolates give products in high-yield, it is scalable, and tolerates a broad range of unsaturated α,β -unsaturated carbonyl, including biologically relevant compounds as starting materials.³ The photocatalytic Zincke imine functionalization occurs predominantly at the C5 position of the pyridine, as confirmed by DFT calculations, which is consistent with our laboratory work. The protocol demonstrates mild reaction conditions, scalability, pyridine as the limiting reagent, one-pot fashion and excellent regioselectivity.⁴



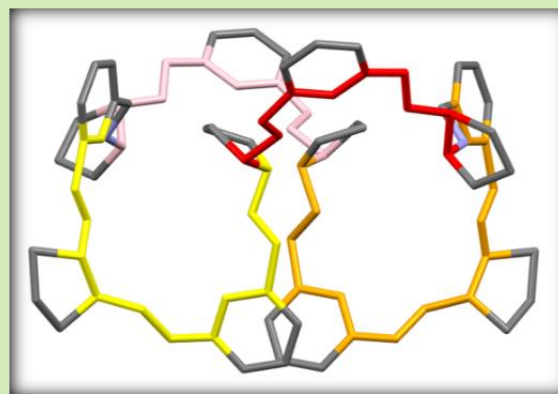
Rys. 1. Photochemical amidations with pyridinium salts.

Podziękowanie: Badania finansowane z grantu MAESTRO, "Światło czerwone - narzędzie dla chemii organicznej i bioortogonalnej", finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, na podstawie umowy o nr UMO-2020/38/A/ST4/00185.

1. A. Ricci, Amino group chemistry: from synthesis to the life sciences, John Wiley & Sons, 2008.
2. P. Roychowdhury, S. Samanta, H. Tan, D. C. Powers, Org. Chem. Front. 2023, 10, 2563-2580.
3. K. F. Szabó, K. Golszewska, K. Rybicka-Jasinska, J. Szurmak, D. Gryko, Org. Lett. 2022, 24, 8120-8124.
4. K. F. Szabó, P. Banachowicz, A. Powąła, D. Lunic, I. Funes Ardoiz, D. Gryko; Nature Commun. 2025 accepted

Kontrolowanie chiralności w syntezie wielkich makrocykli aminowych pochodzących z *trans*-1,2-diaminocyklopentanu i 2,6-diformylopirydynyS01
W05Janusz Gregoliński*Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław.
janusz.gregolinski@uwr.edu.pl*

Kondensacja prekursorów dialdehydowych z diaminaminowymi często prowadzi do bardzo skomplikowanej dynamicznej kombinatorycznej biblioteki związków ze względu na odwracalne tworzenie wiązań iminowych. Takie reakcje kondensacji wytwarzają nie tylko różnorodne makrocykliczne zasady Schiffa różniące się rozmiarem, ale także różne liniowe oligomeryczne pochodne iminowe. Dystrybucja oraz ilość poszczególnych produktów w takiej bibliotece zależą od warunków reakcji (temperatury, rodzaju rozpuszczalnika, stężenia substratów) i/lub wprowadzenia odpowiedniego środka templatującego.



Jako przykłady takich dynamicznych bibliotek mogą służyć produkty kondensacji 2,6-diformylopirydyny (DFP) *trans*-1,2-diaminocyklopentanem (DACP).

Istnieją dwa główne aspekty tworzenia makrocyklicznych imin lub amin (po redukcji) pochodzących ze związków dikarbonylowych (DFP) i chiralnych diamin (DACP). Pierwszym z nich jest synteza makrocykli różnej wielkości. W zależności od liczby jednostek diaminowych (DACP) i dialdehydowych (DFP), można uzyskać makrocykliczne aminy o rosnących pierścieniach makrocyklicznych, takich jak makrocykle 2+2, 3+3, 4+4, 5+5, itd. Jednak synteza makrocykli większych niż 3+3 jest trudna i rzadko jest opisywana w literaturze. Drugim problemem jest różna chiralność makrocykli o tej samej wielkości, które są diastereomerami. Podobnie jak powyżej, w literaturze nie ma prawie żadnych badań na temat selektywnej syntezy diastereomerów większych niż 3+3. Użycie templaty czasami upraszcza dystrybucję produktu i zwykle prowadzi do pojedynczego makrocyklu, ale głównym problemem jest tutaj znalezienie odpowiedniej substancji, która może służyć jako czynnik templatujący.

Poprzez odpowiednie wydłużenie DACP o dodatkowe jednostki formylopirydynowe oraz wydłużenie fragmentu pirydynowego o jednostki DACP byliśmy w stanie otrzymać szereg coraz to dłuższych bloków dialdehydowych oraz diaminowych.^{1,2} Reakcje kondensacji (zakończone redukcją) różnych kombinacji tych prekursorów pozwoliły nam otrzymać wielkie makrocykliczne aminy homochiralne typu 4+4, 5+5, 6+6, 7+7 oraz 8+8, w których wszystkie jednostki DACP posiadają taką samą konfigurację stereogenicznych atomów węgla. Ten sam sposób pozwala także na kontrolowanie chiralności zaprojektowanego (zaplanowanego) makrocyklu aminowego, dlatego byliśmy w stanie otrzymać oraz scharakteryzować wszystkie enancjomery makrocykli typu 4+4¹ (cztery związki), 5+5 (osiem związków) oraz wybrane makrocykle typu 6+6.

Otrzymane związki różniące się wielkością pierścienia makrocyklicznego posiadają także wiele donorowych atomów azotu, dlatego są w stanie koordynować dużą liczbę jonów metali. Homo- i heterochiralne diastereoizomery makrocyklu o tym samym rozmiarze pozwalają na rozpoznawanie różnych chiralnych cząsteczek gości.

1. D. Fedorowicz, S. Banach, P. Koza, R. Frydrych, K. Ślepokura, J. Gregoliński*, "Organic and Biomolecular Chemistry", **2022**, 20, 1080–1094.

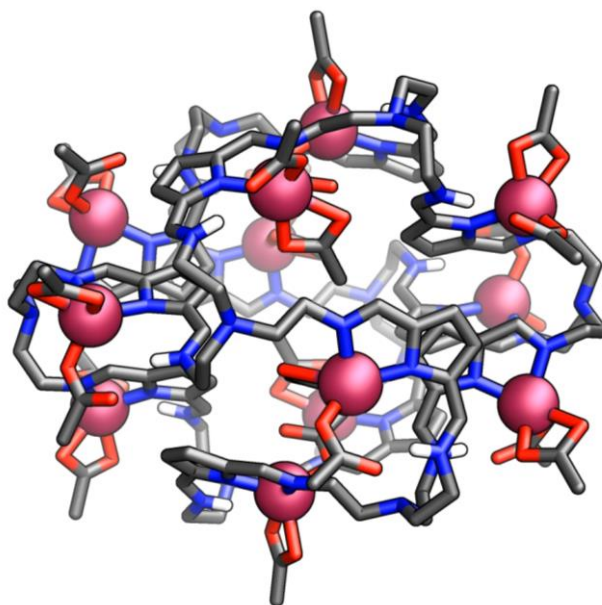
2. J. Gregoliński*, K. Ślepokura, A. Bil, J. Lisowski, *European Journal of Organic Chemistry*, **2020**, 5714–5728.

Iminopyrrole-based self-assembly: dynamics vs. tautomerism in the construction of metal-stabilised structures

Bartosz Szyszko

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

The construction of supramolecular architectures via a subcomponent self-assembly approach involves the condensation of formylpyridines with amines to form iminopyridine ligands. Replacing the pyridine unit with an iminopyrrole synthon was envisioned as a strategy to generate coordinatively dynamic entities, enabling the formation of new classes of mechanically interlocked molecules, macrocycles, and cages. Recently, an additional intriguing property of iminopyrrole-based assemblies has been uncovered: their ability to undergo tautomeric equilibria, which significantly influence the structural transformations of these systems. The talk will explore both aspects of the iminopyrrole motif—its role in enabling dynamic coordination and its tautomeric behavior—demonstrating how it can be integrated into macrocyclic, cage-like, and mechanically interlocked supramolecular frameworks.



Literatura:

1. Sukiennik, J.; Sarwa, A.; Perdek, J.; Siczek, M.; Chmielewski, P. J., **2025**, submitted
2. Sarwa, A.; Khmara, A.; Konieczny, K. A.; Kulesza, D.; Zych, E.; Trzaskowski, B.; Szyszko, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e202423962.
3. Matviyishyn, M.; Konieczny, K. A.; Trzaskowski, B.; Szyszko, B. *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202402932.
4. Sarwa, A.; Białońska, A.; Sobieraj, M.; Martinez, J. P.; Trzaskowski, B.; Szyszko, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202316489.
5. Sarwa, A.; Białońska, A.; Garbicz, M.; Szyszko, B. *Plenates: Chem. Eur. J.* **2023**, e202203850.
6. Matviyishyn, M.; Białońska, A.; Szyszko, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202211671.

Receptory molekularne kationów bazujące na sumaneniu

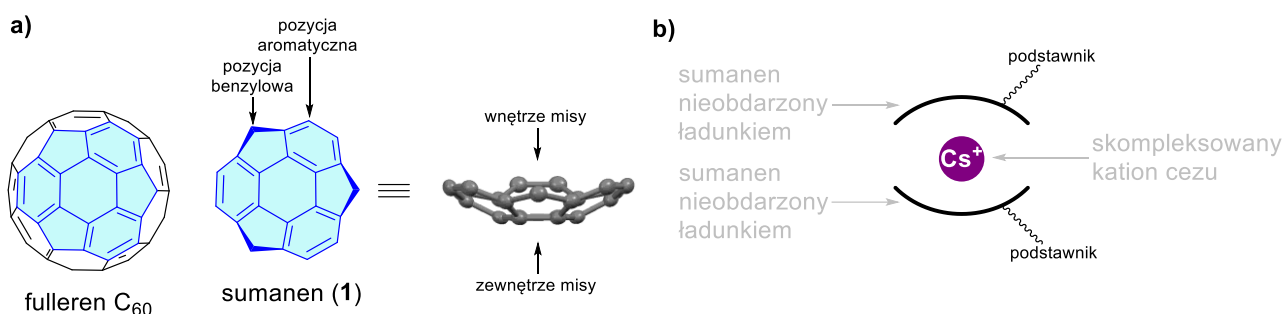
Artur Kasprzak

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

artur.kasprzak@pw.edu.pl

Sumanen (**1**) jest związkiem poliaromatycznym w kształcie misy (**Rys. 1a**). Jest to fragment fullerenu C_{60} otrzymany w roku 2003. Unikalny kształt i właściwości fizykochemiczne sumanenu powodują, że stanowi on obiekt znacznego zainteresowania z punktu rozwoju chemii organicznej, materiałowej i supramolekularnej. (1,2) W ciągu 15 lat od odkrycia sumanenu badania skupiały się przede wszystkim na badaniu właściwości tej cząsteczki i opracowywaniu nowych metod jej modyfikacji. W ostatnich sześciu latach, nastąpił znaczny rozwój postęp badań związanych z zastosowaniem sumanenu i jego pochodnych, w szczególności w obszarze szkoropojętej chemii supramolekularnej. (3) W szczególności, bada się zastosowanie sumanenu i jego pochodnych w obszarze rozwoju materiałów o właściwościach dielektrycznych lub zorganizowanych materiałów (supra)molekularnych.

W grupie badawczej opracowaliśmy liczne nowe metody modyfikacji sumanenu, które następnie zastosowaliśmy w roli receptorów molekularnych kationów, których mechanizm działania opiera się na tworzeniu kompleksów kanapkowych na drodze oddziaływań kation- π (**Rys. 1b**). (patrz: reprezentatywne publikacje 4-7) W szczególności, obserwowaliśmy selektywne tworzenie się kompleksów z kationami cezu. W trakcie wystąpienia przedstawione zostaną metody syntezy receptorów bazujących na szkielecie sumanenu, właściwości otrzymanych cząsteczek oraz perspektywy ich zastosowania w roli receptorów kationów.



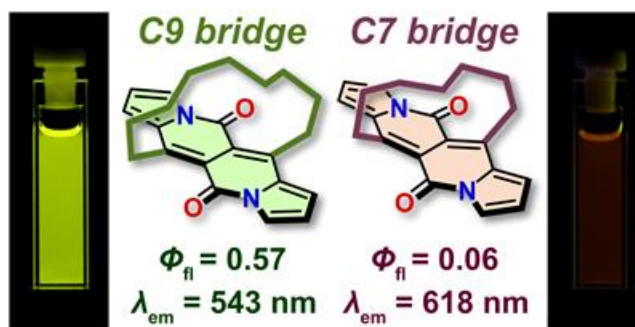
Rys. 1. (a) Budowa sumanenu oraz (b) graficzne zaprezentowanie koncepcji dynamicznie tworzących się kompleksów między sumanenem a kationem cezu.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, grant NCN OPUS nr 2021/43/B/ST4/00114 oraz Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej.

1. T. Amaya, T. Hirao, Chem. Commun. 2011, 47, 10524.
2. H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, Science 2003, 301, 1878.
3. A. Kasprzak, Angew Chem Int Ed 2024, 63, e202318437.
4. A. Kasprzak, A. Kowalczyk, A. Jagielska, B. Wagner, A. M. Nowicka, H. Sakurai, Dalton Trans. 2020, 49, 9965.
5. A. Kasprzak, H. Sakurai, Chem. Commun. 2021, 57, 343–346.
6. D. Ufnal, J. S. Cyniak, M. Krzyzanowski, K. Durka, H. Sakurai, A. Kasprzak, Org. Biomol. Chem. 2024, 22, 5117.
7. J. Cyniak, H. Sakurai, A. Kasprzak. Chem. Eur. J. 2025, 31, e202500705.

Dipyrrolonaphthyridinedione – Novel Building Block for OptoelectronicsDaniel T. Gryko*Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland**daniel.gryko@icho.edu.pl***S01
W08**

Dipyrrolonaphthyridinediones (DPNDs) entered the chemical world in 2016.¹ This cross-conjugated donor-acceptor skeleton can be prepared in two steps from commercially available reagents in overall yield $\approx 15\text{-}20\%$ (5 mmol scale). DPNDs can be easily and regioselectively halogenated which opens an avenue to numerous derivatives as well as to π -expansion. Although certain synthetic limitations exist, the current derivatization possibilities provided impetus for numerous explorations that use DPNDs. Structural modifications enable bathochromic shift of the emission to deep-red region and reaching the optical brightness $30,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Intense absorption and strong emission of greenish-yellow light attracted the interest which eventually led to the discovery of their strong two-photon absorption, singlet fission in the crystalline phase and triplet sensitization. Collectively, these findings highlight the compatibility of DPNDs with various applications within organic optoelectronics.



Rys. 1. DPNDs-based twistacenes.

We have discovered that the use of aliphatic diacids in the synthesis of dipyrrolonaphthyridinediones (DPNDs) leads to twisted molecules with a distortion angle up to 28 degrees.² This is one of the simplest (2 steps from commercially available materials) syntheses of organic dyes possessing a large degree of distortion from planarity. It was found that in these molecules, intramolecular charge-transfer can be successfully induced by distinct changes in the deviation from the planarity within the DPND core, allowing the emission maximum to shift from the green to red region of the visible spectrum without any synthetic modification to the chromophore structure.³

Acknowledgement: We acknowledge funding from the European Union's Horizon Europe Research and Innovation Programme under Grant Agreement No. 10116131211 (APACE).

1. M. Grzybowski, I. Deperasińska, M. Chotkowski, M. Banasiewicz, A. Makarewicz, B. Kozankiewicz, D. T. Gryko, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 5108.
2. B. Sadowski, D. Mierzwa, S. Kang, M. Grzybowski, Y. M. Poronik, A. L. Sobolewski, D. Kim D. T. Gryko, *Chem. Commun.*, 2022, 58, 3697.
3. B. Sadowski, D. T. Gryko, *Chem. Sci.* 2023, 14, 14020.

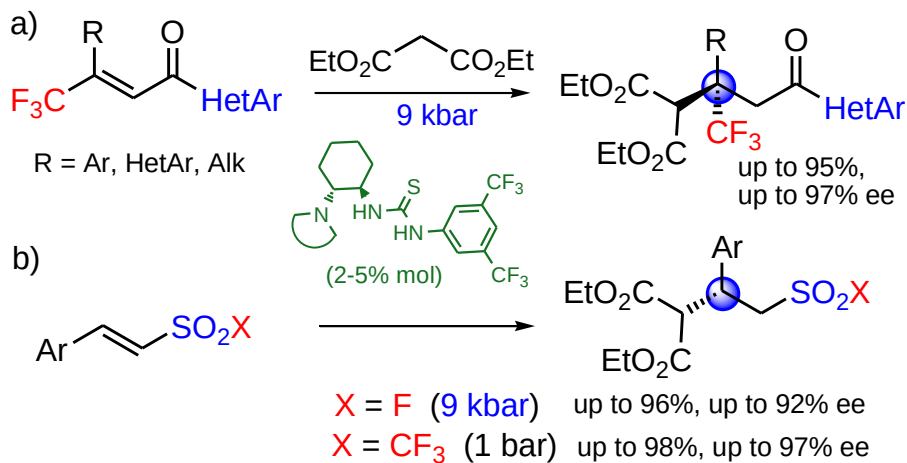
Enancjoselektywne funkcjonalizacje fluorowanych akceptorów Michaela

Michał Kopyt, Alicja J. Połosak, Michał Głowacki, Paweł Gawroński, Piotr Kwiatkowski

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa: pkwiat@chem.uw.edu.pl

Związki fluoroorganiczne, w tym także ich chiralne pochodne, odgrywają coraz większą rolę w chemii biomedycznej i farmacji.[1] To wzrastające zainteresowanie stymuluje rozwój metod ich otrzymywania. Naszą uwagę skierowaliśmy szczególnie na związki trifluorometylowe zawierające czwartorzędowe centrum stereogeniczne. Jednym z głównych kierunków ich asymetrycznej syntezy jest funkcjonalizacja prochiralnych substratów trifluorometylowych, [2] wśród których istotną rolę odgrywają β -CF₃ β,β -dipodstawione akceptory Michaela, tj. najczęściej odpowiednie nitrostyreny, a w ograniczonym zakresie również enony.[3, 4] Nasze badania pokazują nowe możliwości funkcjonalizacji różnych β -trifluorometylowych α,β -nienasyconych ketonów oraz innych związków karbonylowych, głównie w wariacie organokatalitycznym. Drugim obszarem zainteresowań jest zastosowanie w asymetrycznej katalizie β -monopodstawionych fluorków styrylosulfonowych oraz α,β -nienasyconych sulfonów trifluorometylowych jako akceptorów Michaela, których użycie w tego typu procesach było jak dotąd znikome. Z uwagi na obniżoną reaktywność niektórych z wymienionych fluorowanych akceptorów, ważnym elementem wspomagającym badane reakcje okazało się użycie wysokiego ciśnienia (6-10 kbar).

Zaprezentowane zostaną enancjoselektywne metody 1,4-addycji wybranych nukleofilów do β -CF₃ enonów (Schemat 1a) [4] a także enali, w wyniku których powstają produkty zawierające czwartorzędowe centrum stereogeniczne zazwyczaj z wysokim nadmiarem enancjomerycznym. Dyskutowany będzie wpływ wysokiego ciśnienia na przebieg bardziej wymagających wariantów reakcji. Przedstawione zostaną również enancjoselektywne addycje malonianów do fluorków styrylosulfonowych w warunkach wysokociśnieniowych, oraz bardziej reaktywnych sulfonów trifluorometylowych w warunkach klasycznych (Schemat 1b). [5]



Schemat. 1. Wybrane przykłady badanych reakcji

1. M. Inoue, Y. Sumii, N. Shibata, *ACS Omega* **2020**, 5, 10633.
2. J. Nie, H.C. Guo, D. Cahard, J.-A. Ma, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 455.
3. C. Priyanka, R. Adepu, N. Punna, *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, 28, e202401168.
4. a) A. J. Połosak, M. Głowacki, P. Kwiatkowski, *Org. Lett.* **2025**, 27, 2087. b) P. Kwiatkowski, A. Cholewiak, A. Kasztelan, *Org. Lett.* **2014**, 16, 5930.
5. a) M. Kopyt, M. Tryniszewski, M. Barbasiewicz, P. Kwiatkowski, *Org. Lett.* **2023**, 25, 6818. b) M. Kopyt, J. Dudziński, M. Barbasiewicz, P. Kwiatkowski, *Org. Lett.* **2025**, 27, 2879.

Katalityczne Funkcjonalizacje Alkinów

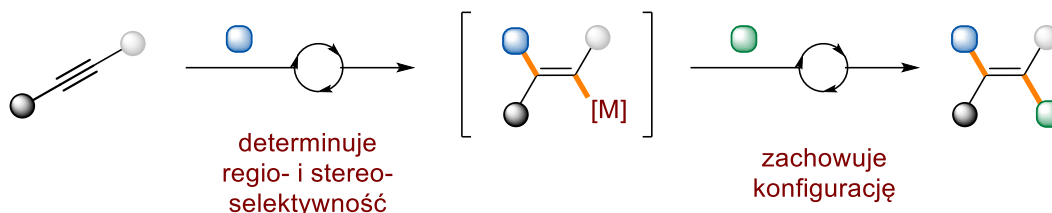
Wojciech Chaładaj

Instytut Chemii Organicznej PAN

wojciech.chaladaj@icho.edu.pl

S01
W10

Zaprezentowane zostaną efektywne metody katalitycznych difunkcjonalizacji alkinów. Strategie te oparte są o regio- i stereoselektywne addycje do wiązania potrójnego C-C alkinu z następczą funkcyjalizacją utworzonego związku winylpalladowego na drodze sprzęgania krzyżowego.



Przedstawione zostaną trzy klasy takich reakcji, zarówno w kontekście zakresu stosowalności jak i aspektów mechanistycznych. Pierwsza z nich obejmuje katalizowane palladem tandemowe reakcje wewnątrzcząsteczkowej addycji nukleofilowej (cyklizacji) acetylenowych β -ketoestrów z następczym sprzęganiem z halogenkami aryłowymi, prowadzące do powstania produktów karbo- i heterocyklicznych z dobrymi wydajnościami i doskonałą tolerancją grup funkcyjnych.¹ Druga klasa dyskutowanych transformacji obejmuje multikomponentowe fluoroalkilujące difunkcjonalizacje alkinów na drodze *anti*-selektywnej addycji jodków fluoroalkilowych z następczym sprzęganiem krzyżowym.² Zaprezentowane zostanie również komplementarna strategia obejmująca *syn*-selektywną addycję związków metaloorganicznych do alkinów z następczym wprowadzaniem fluorowanych grup organicznych.³

Podziękowanie: Dziękujemy Narodowemu Centrum Nauki (Granty 2016/22/E/ST5/00537, 2016/21/B/ST5/03178, 2019/35/B/ST4/00599 i 2024/53/B/ST5/01407).

1. a) W. Chaładaj, S. Domański *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 1820-1825 b) A. Kołodziejczyk, S. Domański, W. Chaładaj *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 12887-12896 c) A. Kołodziejczyk, W. Chaładaj *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2554-2560 d) A. Błocka, W. Chaładaj *Molecules* **2022**, 27, 630 e) B. Bisek, W. Chaładaj *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 4281-4288 f) Błocka, J. Ostapko, W. Chaładaj, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 5547-5550 g) B. Bisek, K. Kochaniak, W. Chaładaj, *Org. Lett.* **2024**, 26, 8254-8259 h) B. Bisek, W. Chaładaj, *J. Org. Chem.* **2024**, 89, 7275-7279.

2. S. Domański, W. Chaładaj *ACS Catal.* **2016**, 6, 3452-3456 b) S. Domański, O. Staszewska-Krajewska, W. Chaładaj, *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 7998-8007 c) S. Domański, B. Gatlik, W. Chaładaj *Org. Lett.* **2019**, 21, 5021-5025 d) N. S. Upadhyay, W. Chaładaj *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 493-499 d) B. Gatlik, W. Chaładaj *ACS Catal.* **2021**, 11, 6547-6559 e) artykuł przeglądowy F. Lucio-Martínez, W. Chaładaj *Adv. Synth. Catal.* **2023**, 365, 2092-2125

3. P. Shah, W. Chaładaj *Org. Lett.* **2025**, 27, 2498-2503.

Radialenes – coordination chemistry without metals?

Dawid Pinkowicz*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland*

Coordination chemistry is the domain of metals (metal ions) which act as Lewis acids towards donor atoms of organic or inorganic ligands (Lewis bases). It's safe to say that coordination complexes (Fig. 1, left) are technologically important in catalysis, medicine and materials science. One would wonder if there was any way to break this “metal monopoly”? In other words: is coordination chemistry without metals possible? During my talk I will demonstrate and discuss a few examples of organic molecules belonging to the radialene family which can bind various anions via remarkably strong anion- π interactions/bonds.[1] I will also show evidence that these complexes (Fig. 1, right) are stable not only in solution but even in the gas phase. Finally, ligand substitution reactions, very similar to regular Werner-type complexes, will be demonstrated for the presented all-organic anion- π complexes.

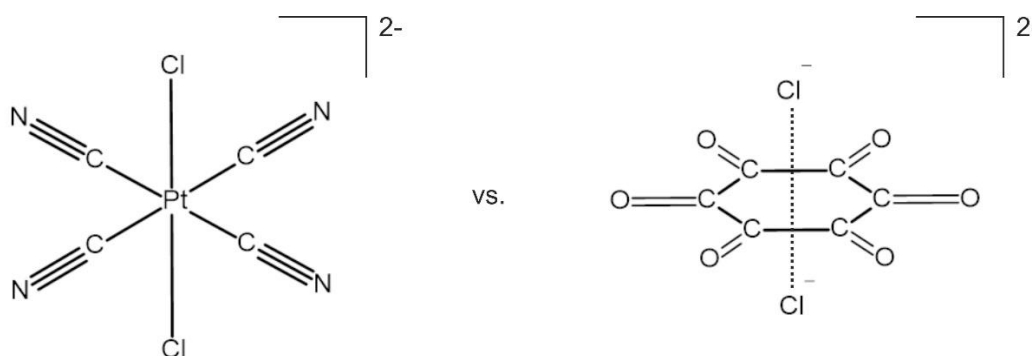


Fig. 1. Structural formulae of a classical coordination complex (left) and an organic anion- π complex (right)

Acknowledgements: This work was financed by the European Union within the Horizon Europe Framework Programme, ERC Consolidator Grant LUX-INVENTA no. 101045004

1. P. Pakulski, M. Magott, S. Chorazy, M. Sarewicz, M. Srebro-Hooper, D. Tabor, Ł. Łapok, D. Szczepanik, S. Demir, D. Pinkowicz, *Chem* 2024, 10, 971-997, doi: 10.1016/j.chempr.2023.12.024
2. N. Asok, T. Baumgartner, *Chem* 2024, 10, 756-758, doi: 10.1016/j.chempr.2024.02.009

Catalysis under Confinement: From Simple Enzyme Mimics to Suprazymes

Volodymyr Sashuk

Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences

vsashuk@ichf.edu.pl

S01
W12

Molecular cavities, often referred to as pockets, provide unique microenvironments that enzymes use to encapsulate substrates and drive selective chemical transformations. Drawing inspiration from these biological systems, our group investigates synthetic analogs that replicate such confined catalysis.

In this presentation, I will outline the progression of our work: starting from simple cucurbituril macrocycles, advancing to organic monolayers on gold nanoparticles, and culminating in their integration, leading to highly active supramolecular catalysts — which we term “suprazymes” (Fig. 1).

I will demonstrate how these artificial systems enable catalytic amplification¹⁻³ and inhibition,^{4, 5} selective product formation,^{4, 6} and reaction control,^{4, 6} revealing striking parallels with natural enzymes.

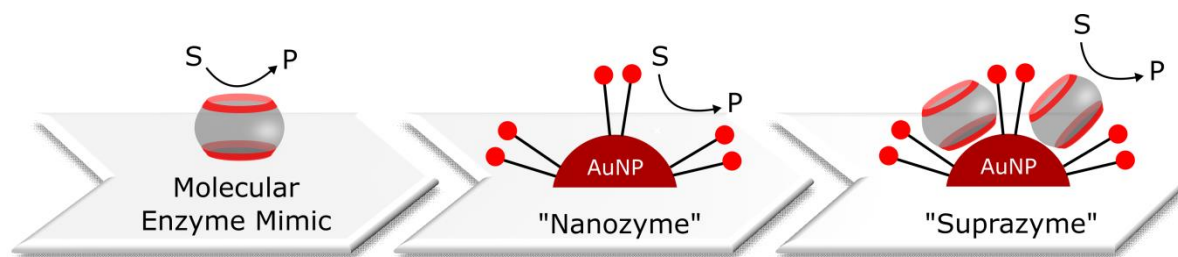


Fig. 1. Increasing complexity in artificial enzyme mimics leading to suprazymes.

Acknowledgments: This research was funded by the National Science Centre, Poland (OPUS 12 no. 2016/23/B/ST5/02937; OPUS 18 no. 2019/35/B/ST4/01758).

1. V. Sashuk, H. Butkiewicz, M. Fiałkowski, O. Danylyuk, *Chem. Commun.* 2016, 52, 4191-4194
2. P. Hyziuk, M. Flaibani, P. Posocco, V. Sashuk, *Chem. Sci.* 2024, 15, 16480-16484
3. P. Hyziuk, M. Flaibani, P. Posocco, V. Sashuk, *ChemCatChem* 2025, 10.1002/cctc.202500787
4. N. Rad, O. Danylyuk, V. Sashuk, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 11340-11343
5. N. Rad, V. Sashuk, *Chem. Commun.* 2022, 58, 5249-5252
6. N. Rad, V. Sashuk, *Chem. Sci.* 2022, 13, 12440-12444

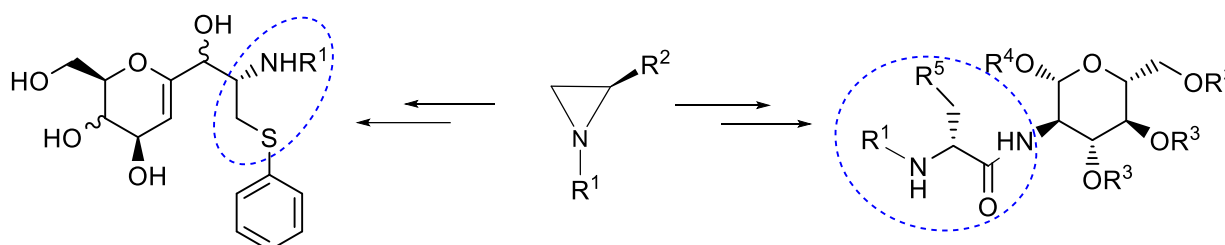
Słodko-reaktywne związki: mariaż cukrów z azirydynami jako źródło nowych połączeń

Anna Zawisza

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej, ul. Tamka 12, 91-403 Łódź

anna.zawisza@chemia.uni.lodz.pl

W ostatnich latach synteza asymetryczna rozwija się dynamicznie, stając się kluczowym narzędziem w tworzeniu leków oraz chiralnych bloków budulcowych.¹ Choć początkowo cukry uznawano za mało przydatne, ich struktura umożliwia szerokie modyfikacje, co czyni je cennym surowcem w syntezie organicznej. Rosnące zainteresowanie sacharydami i glikokoniugatami wynika z ich udziału w istotnych procesach biochemicznych oraz potencjale do tworzenia leków opartych na węglowodanach.^{2,3} Obiecującym kierunkiem okazało się sprzęganie cukrów z azirydynami, prowadzące do powstania nowych klas związków o interesujących właściwościach biologicznych (Rys. 1).



Rys. 1. Synteza C-glikozylo-aminoetylosiarczków oraz węglowodanowych pochodnych Lakozamidu.

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano doświadczenie w syntezie chiralnych azirydyn, łącząc je z glikalami w celu otrzymania pochodnych C-glikozylo-aminoetylosiarczkowych.⁴ Druga część prac dotyczyła syntezy nowych, węglowodanowych pochodnych leku przeciwpadaczkowego – Lakozamidu, który, mimo wysokiej skuteczności, nie działa u części pacjentów lub powoduje działania niepożądane. Opracowane modyfikacje strukturalne z udziałem cukrów mogą przyczynić się do poprawy jego skuteczności i tolerancji.

1. A. Nag, *Asymmetric Synthesis of Drugs and Natural Products*. CRC Press; Boca Raton, FL, USA, 2018.
2. A. Schäfer, D. Henkensmeier, L. Kröger, J. Thiem, *Tetrahedron: Asymmetry* 2009, 20, 902.
3. B. Ernst, J. Magnani, *Nat. Rev. Drug. Disc.* 2009, 8, 661.
4. A. Tracz, M. Malinowska, S. Leśniak, A. Zawisza, *Molecules*, 2022, 27, 1764.

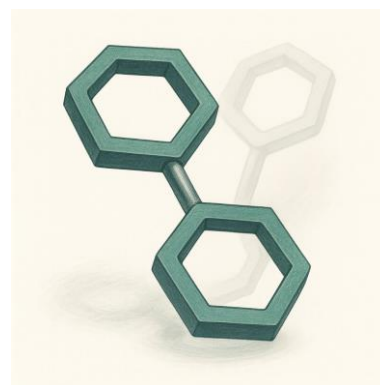
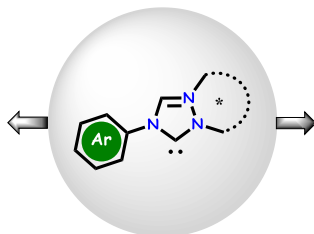
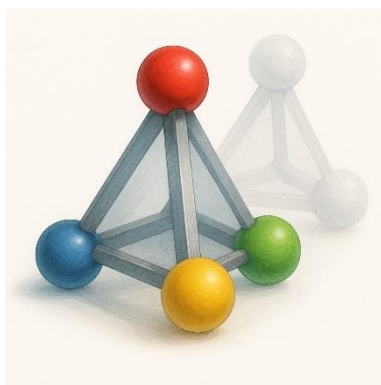
Organokataliza NHC w syntezie asymetrycznej: od chiralności punktowej do osiowej

Zbigniew Rafiński, Monika Radosińska

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Gagarina 7, 87-100, Toruń;
payudo@chem.umk.pl

N-heterocykliczne karbeny (NHC) stanowią obecnie jeden z dynamicznie rozwijających się obszarów organokatalizy, oferując unikalne możliwości katalizowania szerokiego spektrum transformacji chemicznych poprzez reakcje typu umpolung oraz non-umpolung. Ich zdolność do precyzyjnej kontroli stereochemicznej, połączona z wszechstronną aktywacją substratów, otwiera nowe drogi do efektywnej syntezy złożonych syntonów i cząsteczek niedostępnych klasycznymi metodami.

W niniejszym wykładzie przedstawione zostaną wyniki badań w zakresie asymetrycznej organokatalizy NHC, koncentrujące się na stereokontrolowanej syntezie funkcjonalizowanych układów heterocyklicznych. Omówione zostaną strategie wykorzystujące reakcje umpolung i non-umpolung, prowadzące do tworzenia różnorodnych szkieletów o chiralności punktowej. Ponadto, przedstawione zostaną badania poświęcone konstruowaniu układów o chiralności osiowej, rozszerzające zakres zastosowań organokatalizy NHC w syntezie asymetrycznej. Prezentowane wyniki podkreślają potencjał NHC jako narzędzi do opracowywania nowych, wydajnych i selektywnych metod syntezy w chemii organicznej.



Podziękowanie: Narodowe Centrum Nauki (UMO-2022/47/O/ST4/02432)

1. Rafiński et al. *Org. Lett.* **2024**, 26, 3514; 2. Rafiński et al. *Org. Lett.* **2024**, 26, 1207; 3. Rafiński et al. *Adv. Synth. Catal.* **2024**, 366, 1285; 4. Rafiński et al. *Chem. Commun.* **2024**, 60, 7176; 5. Rafiński et al. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 9999; 6. Rafiński et al. *Org. Lett.* **2025**, accepted;

**Cykloaddycja [4 + 2] i [2 + 1 + 2 + 1] oraz cykloizomeryzacja: synteza
molekularnych, funkcjonalizowanych nanografenów**

Stanisław Krompiec¹, Piotr Lodowski¹, Angelika Mieszczanin², Patrycja Filipek¹

¹*Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach,
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice*

²*Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Politechnika Śląska,
ul. B. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, Polska*

e-mail autora: stanislaw.krompiec@us.edu.pl

Wykład będzie poświęcony pi-ekspansji PAHs (Polyaromatic Hydrocarbons) pochodzących od perylenu, tj. 7,14-dimezitylobisantenu (DMBA) i cis-dibenzoperylenodiimidu (cis-DBPDI) oraz, w małym stopniu, samego perylenu, diaminoperylenu, perylenobisimidu i perylenotetraestru. Finalnie, produktami tej ekspansji są funkcjonalizowane nanografeny molekularne (FNM) należące do pochodnych koronenu, owalenu, benzo- bisantenu, perylenu i perylenodiimidu i innych, często unikatowych, funkcjonalizowanych PAHs. Narzędzia syntetyczne stosowane do osiągnięcia zaprojektowanych struktur to: cykloaddycja Dielsa-Aldera (DAC), w tym under hp, tj. 1,8 GPa dipodstawionych acetylenów oraz arynów, a także odkryte przez nas domino cykloaddycja-cykloizomeryzacja (DAC-CI) z udziałem PAHs i diarylobutadiynów. Dienofilami dla wspomnianych DAC oraz DAC-CI (DAC - etap wolniejszy niż CI) były perylen i jego pochodne - były to więc "DAC to bay-region". W przypadku cis-DBPDI wspomniane cykloaddycje kończyły się (niekiedy) na etapie cykloaddycji; dehydroaromatyzacji nie obserwowano. To wyniki bez precedensu gdy chodzi o "DAC to bay region". Ponadto pokazana zostanie - po raz pierwszy - nowa droga prowadząca od ketoestrów i butadiynów do 2-piranonów, a dalej do pochodnych naftalenu, antracenu i bardziej pi-rozszerzonych poliacenów (dwa ostatnie etapy to DAC z ekstruzją CO₂, a następnie CI). Zatem to także połączenie DAC-CI plus jeszcze cykloaddycja [2 + 1 + 2 + 1] na starcie. Wymienione strategie syntetyczne należą do APEX, bottom-up (synteza FMN) i Click-chemistry (piranony) - wszystkie wykorzystano w innowacyjny sposób. Fundamentem dla prowadzonych badań były obliczenia DFT - zgromadzono unikatowy, obszerny zbiór danych odnośnie do energii aktywacji DAC, energii i lokalizacji orbitali granicznych, barier rotacji podstawników, ścieżek reakcji. Obliczeniami objęto kilkadziesiąt reakcji, wszystkie badane PAHs - pełniące rolę dienów i dienofile, wszystkie produkty DAC i DAC-CI. Także syntezy via piranony wspomagane były obliczeniami DFT, szczególnie gdy chodzi o analizę mechanizmów reakcji. Dzięki wynikom obliczeń DFT wyjaśniono reaktywność zarówno dienów jak i dienofili, regioselektywność DAC, przyczyny pojawienia się barier rotacji podstawników, zaproponowano mechanizmy wybranych reakcji. Wymiar syntetyczny badań to szereg nowych prekursorów FMN oraz finalnych FMN, w tym o unikatowych strukturach będących połączeniem dwóch motywów cis-DBPDI i dwóch motywów DMBA. Te "podwojone" FMN, w których motywy główne połączono za pomocą łączników, otrzymano dzięki DAC z udziałem benzo-di-ynu oraz, cyklooktadiynu. Wycinkowo przedstawione będą także badania fizykochemiczne otrzymanych FMN: elektrochemiczne i spektroskopowe. Innowacyjność badań podkreśla ponad 40 patentów i 5 medali na krajowych i międzynarodowych wystawach wynalazczości. Wyniki uzyskano w ciągu ostatnich 4-5 lat, we współpracy Zespołów z: Uniwersytetu Śląskiego, Politechniki Śląskiej, UAM w Poznaniu oraz Syntal-Chemicals z Gliwic.

Podziękowania: NCN za finansowanie OPUS 17 i 18 (2020-2024; S.Krompiec - kierownik)



Wybrane optycznie czynne związki zawierające stereogeniczny /i lub achiralny heteroatom: aspekty historyczne i nowe wyniki

Józef Drabowicz^{1,2} Patrycja Pokora-Sobczak¹, Kamil Bugaj², Jacek Chrzanowski¹, Adrian Zajac³, Remigiusz Żurawinski¹, Grażyna Mielniczak¹, Luca Sancineto⁴, Michał Rachwalski⁵

¹Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie, 42-200 Częstochowa, Armii Krajowej 13-15, Polska; ²Dział Chemii Organicznej, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, 90-363 Łódź, Sienkiewicza 112; ³Poznański Park Naukowo-Technologiczny Fundacja Uniwersytetu Adama Mickiewicza ul. Rubież 46, 61-612 Poznań, Polska ⁴Group of Catalysis, Synthesis and Organic Green Chemistry Department of Pharmaceutical Sciences, University of Perugia, Via del Liceo 1, 06123 Perugia Italy, ⁵Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej, Wydział Chemii Uniwersytet Łódzki, Tamka 12 91-403 Łódź, Polska

jozef.drabowicz@cbmm.lodz.pl; j.drabowicz@ujd.edu.pl

W rozwoju stereochemii, jako subdyscypliny chemii organicznej, optycznie czynne związki ze stereogenicznym heteroatomem, zwłaszcza związki siarko- i fosforoorganiczne, odegrały i nadal posiadają bardzo istotne znaczenie. Ich historyczna rola wynika między innymi z umożliwienia poparcia poglądu, że wolną parę elektronów można uznać za ekwiwalent podstawnika arealnego. A później, od lat 80, związki te odegrały niezwykle ważną rolę jako chiralne substancje pomocnicze w syntezie asymetrycznej [1]. Niniejszy wykład rozpocznie się od kilku komentarzy historycznych dotyczących rozwoju tej tematyki, a następnie przedstawione zostaną wybrane niepublikowane lub bardzo niedawno opublikowane wyniki dotyczące syntezy, określania struktury i analitycznej użyteczności odpowiednio zaprojektowanych modelowych związków heteroorganicznych. Dotyczą one m.in.:

1. prób uzyskania chiralnych cieczy jonowych na bazie racemicznych i optycznie czynnych (enantjomerycznych i diastereoizomerycznych) sulfotlenków, tlenków fosfin i soli optycznie czynnych kwasów *t*-butylarylotiofosfinowych
2. prób asymetrycznego utleniania arylotrifluorometylosulfidów, ArSCF_3 , do odpowiadających im chiralnych sulfotlenków, ArS(O)CF_3 , w warunkach standardowych i mechanochemicznych [2]
3. syntezy optycznie czynnych tiomoczników pochodzących z enancjomeru (*S*)-1-(2-pirydylo)etyloaminy [3]
4. nieoczekiwanego powstania chiralnego spiro-systemu w reakcji dilitio-pochodnej alkoholu heksafluorokumylowego z *N*-(*t*-butylosulfenyl)ftalimidem [4]

Podziękowanie: Autorzy pragnę podziękować Panu prof. Józsefowi Rabaiowi (Landlord University, Budapest) za udostępnienie kolekcji siarczków arylo- i perfluoroalkilowych oraz Pani dr. Anicie Wróblewskiej za zainteresowanie i użyteczne komentarze.

- 1.a) Drabowicz, J.; Halaba, G. *Rev. Heteroatom Chem.* **2000**, 22, 1, b) Drabowicz, J. in *Chemistry of Hypervalent Molecules*, Akiba, K.-ya Ed., Wiley, Chichester, **1998**, pp. 211 – 240.
2.a) A. Wróblewska, K. Bugaj, J. Łagiewka, T. Girek, J. Rabai, J. Drabowicz, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2023**, 198(6), 513–516. <https://doi.org/10.1080/10426507.2023.2193405> b) K. Bugaj, P. Pokora-Sobczak, G. Mielniczak, L. Sancineto, C. Santi, J. Drabowicz, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2023**, 1–9. <https://doi.org/10.1080/10426507.2023.228147>
3. Chrzanowski, J., Rachwalski, M., Sancineto, L., Deska, M., Drabowicz, J. *Symmetry*, **2025**, 17, 216, doi.org/10.3390/sym.17020216.
4. Zajac, A., Sieroń L., Żurawinski R., Drabowicz, J. *ChemPlusChem* **2024**, e202400614 (1 of 5), doi.org/10.1002/cplu.202400614.



Zmiany redoks w trójwymiarowych szkieletach karbo-/heterocyklicznych

Miłosz Pawlicki

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

S01
W17

Rozszerzona delokalizacja π w szkieletach węglowych stanowi kluczowy element pozwalający na wydobywanie ze związków nienasyconych zachowań niedostępnych dla innych pochodnych organicznych, np. efektywnej absorpcji w zakresie światła widzialnego czy czerwonego. Konieczność ścisłej kontroli uzyskiwanych właściwości wymaga precyzyjnego planowania podejścia syntetycznego pozwalającego na uzyskanie określonego szkieletu z właściwym podstawieniem. To pozwala np. na stabilizację niecodziennych stanów utlenienia czy stanów spinowych, które drastycznie zmieniają obserwowane właściwości. Zmiany bazujące na modyfikacjach redoks wpisujące w szkielet nienasycony defekt prowadzą do zmiany efektywności delokalizacji i obserwacji globalizacji diatropowości, ale również umożliwiają powstawanie stanów otwartopowłokowych (rodnikowych), które stabilizowane są przez znacznie poszerzoną delokalizację. Taki efekt pozwala na uzyskanie stabilnych rodników na drodze zmian oksydacyjno/reduktywnych, a ich stabilizacja umożliwia wykorzystanie takich pochodnych np. ze względu na właściwości optyczne drastycznie przesunięte batochromowo.

W strukturach trójwymiarowych (*przestrzennych*) zmiana stopnia utlenienia może prowadzić do zasadniczych zmian w końcowej geometrii powodowanej uzyskiwaną globalizacją delokalizacji,¹ czy też ustabilizowaniem stanu rodnikowego.² Uzyskane pochodne makrocycliczne ze względu na swoją konstrukcję umożliwiają globalizację efektów delokalizacyjnych¹ w obrębie chmury π , ale także stwarzają pole do stabilizowania form otwartopowłokowych na poziomie pojedynczego elektronu (dublet),^{2,3} ale także do obserwacji dwóch niesparowanych elektronów i ocenę równowagi singlet/trypet w pochodnych dirodnikowych.^{4,5}

1. K. Wypych et al., *Org. Lett.* 2022, 24, 4876
2. A. Dutta, et al. *Org. Chem. Front.* 2025, 12, 200.
3. K. Dzieszkowski et al. *submitted*.
4. K. Dzieszkowski et al. *ChemPlusChem*, 2025, 90, e202500033
5. P. Banachowicz et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 63, e202400780



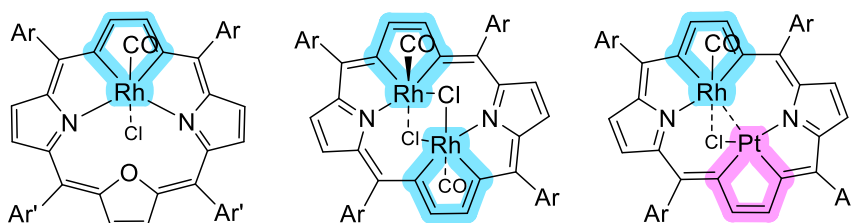
Metalaporfiryny – nowa klasa metaloorganicznych porfiryn

Ewa Dudziak

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ewa.dudziak@uwr.edu.pl

S01
W18

Porfiryne, czteropierolowy makrocykl, posiada otoczoną czterema donorami azotowymi wnękę koordynacyjną, stworzoną przez Naturę do wiązania jednego jonu metalu. Pomysł *zastąpienia atomów donorowych rdzenia porfiryny atomami metalu przejściowego*, otworzył nowe możliwości wiązania metali w szkieletcie porfiryny i doprowadził do powstania nowej klasy metaloorganicznych porfiryn, które nazwaliśmy *metalaporfirinami*, rys. 1. [1-4] Usunięcie dwóch grup NH rdzenia porfiryнового umożliwiło usytuowanie dwóch jonów metali przejściowych w centrum struktury makrocyklicznej, zwanej 21,23-dimetalaporfiriną. Aromatyczny charakter takiej cząsteczki, potwierdzony w badaniach spektroskopowych (^1H NMR), odgrywa kluczową rolę w stabilizacji makrocyklu; obwód makrocykliczny wymusza bliskość dwóch jonów metali, które – zależnie od struktury elektronowej - mogą wykazywać oddziaływanie metal-metal, np. przedstawiona na rys. 1. 21-platyna-23-rodaporfiryna.



Rys. 1. Wybrane metalaporfiryny: 21-oksa-23-rodaporfiryna, 21,23-diroadaporfiryna, 21-platyna-23-rodaporfiryna.

Specyficzne preferencje koordynacyjne centrów metalicznych mogą powodować nietypowe odkształcenia szkieletu takiej cząsteczki od typowo porfirynej geometrii o wysokiej symetrii. Obecność dwóch centrów metalicznych nadaje cząsteczce 21,23-dimetalaporfiryny kształt oparty na rombie, a nie na kwadracie, jak w przypadku typowej porfiryny. Dimetallaporfiryny wykazują zachowanie dynamiczne w roztworze, obejmujące zmianę sfery koordynacyjnej jonów metali, z udziałem dwóch atomów azotu, której towarzyszą zmiany konformacji szkieletu makrocyklicznego (badania ^1H NMR).

Wprowadzenie dodatkowych centrów metalowych powyżej i poniżej płaszczyzny makrocyklicznej, związanych oddziaływaniami metal-metal i/lub metal- π , prowadzi do powstania znacznie bardziej sztywnych i mniej aromatycznych, ale nadal bardzo trwałych, wielocentrowych porfiryoidów.

Podziękowanie: Badania finansowano z grantu NCN OPUS19, 2020/37/B/ST4/00869; wykorzystano zasoby obliczeniowe Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego, grant nr 329.

1. E. Pacholska-Dudziak, M. Szczepaniak, A. Książek, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, **2013**, 8898
2. E. Pacholska-Dudziak, G. Vetter, A. Góratowska, A. Białońska, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 26, **2020**, 1601
3. G. Vetter, A. Białońska, P. Krzyszowska, S. Koniarz, E. Pacholska-Dudziak, *Chem. Eur. J.*, 28, **2022**, e202201513
4. G. Vetter, A. Białońska, A. Jezierska, J. J. Panek, E. Pacholska-Dudziak, *Chem. Commun.*, 59, **2023**, 6841

Mechanistic Investigation of the Isomerization of New (and Old) Photoswitches

Stefano Crespi

Department of Chemistry - Ångström Laboratory, Uppsala University Box 523, 751 20 Uppsala, Sweden

stefano.crespi@kemi.uu.se

Photochemically driven molecular switches and unidirectional molecular motors represent a fascinating fundamental research topic that has found prospective applications in smart materials and biomedical sciences.^{1,2} However, synthesizing molecules tuned for a specific task requires a deep understanding of their motion.

This talk will focus on selected examples of applying the toolboxes offered by organic synthesis, spectroscopy, computational chemistry, and physical organic chemistry to predict, construct, and investigate photochemically driven switches and motors (Fig. 1).³⁻⁸ This approach allows the understanding of the behavior of new structures and the discovery of the mechanisms underlying their movement at the molecular scale.

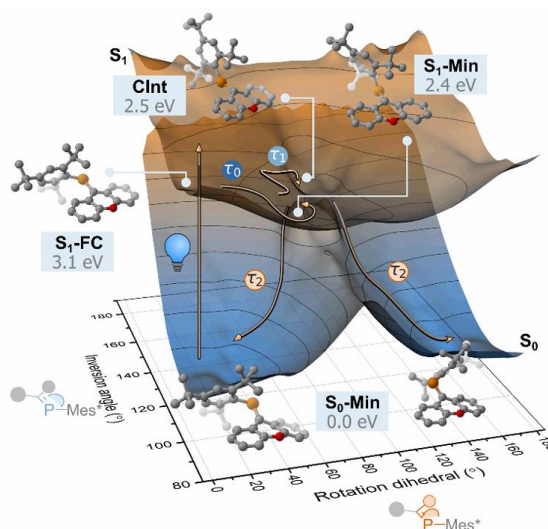


Figure 1. C=P isomerization about the central C=P bond of a novel phosphalkene switch.

References

1. S. Crespi, N. A. Simeth, B. König, Nat. Rev. Chem. 2019, 3, 133.
2. D. R. S. Pooler, A. S. Lubbe, S. Crespi, B. L. Feringa, Chem. Sci. 2021, 12, 14964.
3. S. Crespi, N. A. Simeth, W. Szymański et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 25290.
4. L. Pfeifer, S. Crespi, B. L. Feringa et al., Nat. Commun. 2022, 13, 2124.
5. M. Kathan, S. Crespi, B. L. Feringa et al., Nat. Nanotech. 2022, 17, 159.
6. K. Kuntze, D.R.S. Pooler, S.Crespi et al., Chem. Sci., 2023,14, 8458.
7. A. Volker, J. D. Steen, S.Crespi, Beilstein J. Org. Chem. 2024, 20, 1684.
8. R. Deka, A. Orthaber, S. Crespi et al. Angew. Chem. Int Ed. 2025, e202419943

The development of Supramolecular Self-associating Amphiphiles (SSAs) towards the treatment of both infectious disease and cancer... plus a surprise, can you stop a bullet with protein?

Jennifer R. Hiscock

School of Natural Sciences, Ingram Building, University of Kent, UK, CT2 7NH

J.R.Hiscock@kent.ac.uk

Our novel patented (European Patent Application No. 18743767.8, U.S. Patent Application No. 16/632,194), Supramolecular Self-associating Amphiphiles (SSAs) technology incorporates a library of ~ 190 amphiphilic salts and associated compounds. The anionic component of this class of compounds have been shown to self-associate through the formation of intermolecular hydrogen bonds producing anionic dimers in the polar organic solvent DMSO. Moving into aqueous conditions, SSAs self-associate to form spherical aggregates between 100 nm and 550 nm in hydrodynamic diameter. However, the presence of inorganic salt can cause these spherical aggregates to morph from sphere to fibre, producing a series of hydrogel materials.

Within a biological context we have shown these SSAs to:

1. act as antimicrobial¹ and antibiofilm agents;²
2. increase the efficacy of other antibiotic/antiseptic agents and anticancer agents against bacteria³ and ovarian cancer cells respectively;⁴
3. selectively interact with phospholipid membranes of different compositions;⁵
4. have the potential to act as drug delivery vehicles;⁶
5. exhibit a druggable profile when delivered via i.v. in vivo to mice.⁷



Figure 1. An example SSA and the self-associated structures produced under different environmental conditions. TBA = tetrabutylammonium.

References

1. N. Allen, L. J. White, J. E. Boles, G. T. Williams, D. F. Chu, R. J. Ellaby, H. J. Shepherd, K. K. L. Ng, L. R. Blackholly, B. Wilson, D. P. Mulvihill* and J. R. Hiscock*, ChemMedChem, 2020, 15, 2193.
2. H. J. F. Steyna, L. J. White, K. L. F. Hilton, J. R. Hiscock* and C. H. Pohla* ACS Omega, 2024, 9 (1), 1770.
3. J. E. Boles, G. T. Williams, N. Allen, L. J. White, K. L. F. Hilton, P. I. A. Popoola, D. P. Mulvihill* and J. R. Hiscock*, Adv. Therap., 2022, 5, 2200024.
4. N. O. Dora, E. Blackburn, J. E. Boles, G. T. Williams, L. J. White, S. E. G. Turner, J. D. Hothersall, T. Askwith, J. A. Doolan, D. P. Mulvihill, M. D. Garrett* and J. R. Hiscock*, RSC Advances, 2021, 11, 14213.

Compartmentalising catalysis

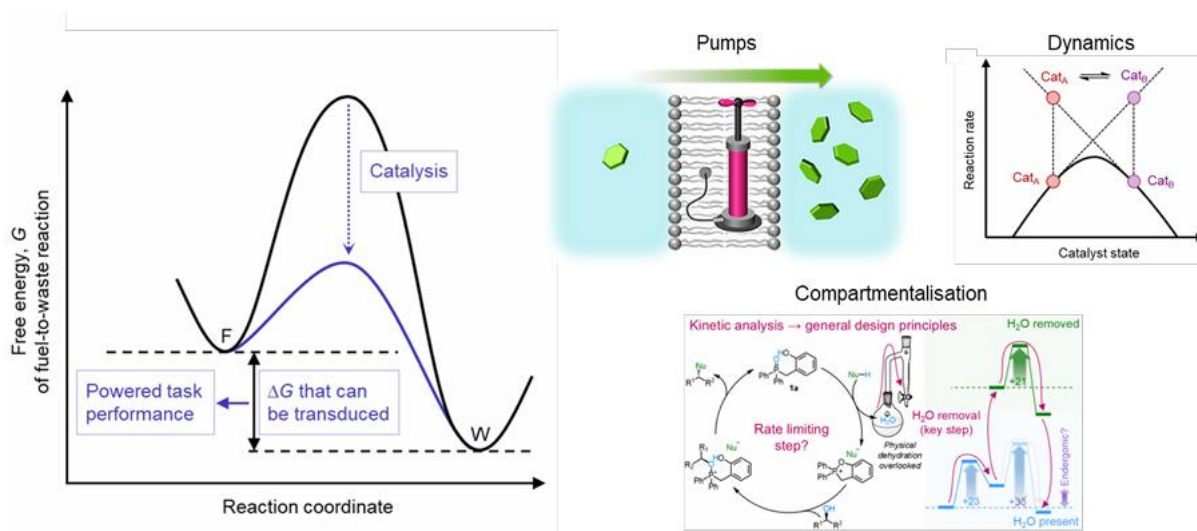
Stefan Borsley

Department of Chemistry, Durham University, South Road, Durham DH1 3LE, UK

stefan.h.borsley@durham.ac.uk

Catalysis has traditionally belonged to the realm of synthetic chemistry, where it is used to accelerate the conversion of reagents into products. But in some cases, the product is can be considered merely ‘waste’, and instead the real prize is the free energy released by the catalytic reaction.

This talk will explore how that free energy can be transduced to do work, and how detailed kinetic analysis allows for the design of complex, nonequilibrium behaviours.¹ We will discuss how energy from catalysis can be harnessed to pump molecules between compartments against their concentration gradient.² We will see how the principles that drive nonequilibrium function necessarily drive faster catalysis.³ Finally, we will explore how the sort of detailed kinetic analysis required to explain the behaviour of molecular machines can be applied in a more traditional synthetic context to enhance the performance of a catalytic Mitsunobu reaction.⁴



References

1. S. Borsley, D. A. Leigh & B. M. W. Roberts, Molecular ratchets and kinetic asymmetry: giving chemistry direction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 63, e202400495 (2024).
2. K. Liang, F. Nicoli, S. Al Shehimi, E. Penocchio, S. Di Noja, Y. Li, C. Bonfio, S. Borsley & G. Ragazzon, Catalysis-driven active transport across a liquid membrane. *Angew. Chem. Int. Ed.* 64, e202421234 (2025).
3. J. M. Gallagher, B. M. W. Roberts, S. Borsley & D. A. Leigh, Conformational selection accelerates catalysis by an organocatalytic molecular motor. *Chem* 10, 1–12 (2024).
4. K. Andrews, S. Borsley, Kinetic analysis of the redox-neutral catalytic Mitsunobu reaction: dehydration, kinetic barriers and hopping between potential energy surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 147, 18240–18248 (2025).

Light-Responsive and Spin-Crossover Metallosupramolecular Cages

Anna J. McConnellS01
W22*Organic Chemistry I, Department of Chemistry and Biology, Faculty of Science and Technology, University of Siegen, Adolf-Reichwein-Straße 2, 57068 Siegen, Germany**Anna.McConnell@uni-siegen.de*

Metallosupramolecular cages¹ can be self-assembled from labile metal ions and organic ligands where the reversible metal-ligand bonds provide the necessary error-checking for the self-assembly of the thermodynamically most stable structure/s. Synthetic² and characterisation³ tools for aiding the discovery of new cages will be discussed before introducing M-CPOnes⁴ (transition metal complexes containing ligands functionalised with cyclopropanones) as light-responsive motifs in proof-of-principle studies. The design of spin-crossover cages⁵ will also be discussed and we demonstrated that subtle ligand modifications to the coordination motif and linker can tune the spin-crossover temperature by up to 186 K in a family of FeII₄L₆ cages.^{5a}

References

1. A. J. McConnell, Chem. Soc. Rev. 2022, 51, 2957-2971.
2. M. Lehr, T. Paschelke, V. Bendt, A. Petersen, L. Pietsch, P. Harders, A. J. McConnell, Eur. J. Org. Chem. 2021, 2728-2735.
3. M. Lehr, T. Paschelke, E. Trunpf, A.-M. Vogt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, A. J. McConnell, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 19344-19351.
- 4a. M. Lehr, T. Neumann, C. Näther, A. J. McConnell, Dalton Trans. 2022, 51, 6936- 6943;
- 4b. S. Megow, A. Prax, T. Neumann, M. Lehr, A. J. McConnell, F. Temps, Phys. Chem. Chem. Phys. 2025, 27, 9152-9158.
- 5a. T. Paschelke, E. Trunpf, D. Grantz, M. Pankau, N. Grocholski, C. Näther, F. D. Sönnichsen, A. J. McConnell, Dalton Trans. 2023, 52, 12789-12795;
- 5b. A. J. McConnell, Supramol. Chem. 2018, 30, 858-868.



Fluorinated Cages and Macrocycles as Organic Materials

Bernd M. Schmidt

*Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf,
Düsseldorf, 40225, Germany**bernd.schmidt@hhu.de*

Supramolecular nanostructures can be efficiently constructed from simple molecules through selfassembly. In our research, we combine supramolecular chemistry with polymer mechanochemistry¹ and photochemical activation² to develop a diverse range of organic materials.³ A key focus of our work lies on partially and highly fluorinated macrocycles and cages, synthesised using dynamic covalent imine chemistry, as lightweight porous materials for CO₂ and H₂ uptake and separation.⁴ In the last year, we have demonstrated a multifold post-modification strategy for fluorine-substituted assemblies, enabling multistep supramolecular chemistry using readily available isocyanates.⁵ This approach allows precise tuning of the exterior chemical environments of macrocycles and cages after assembly.

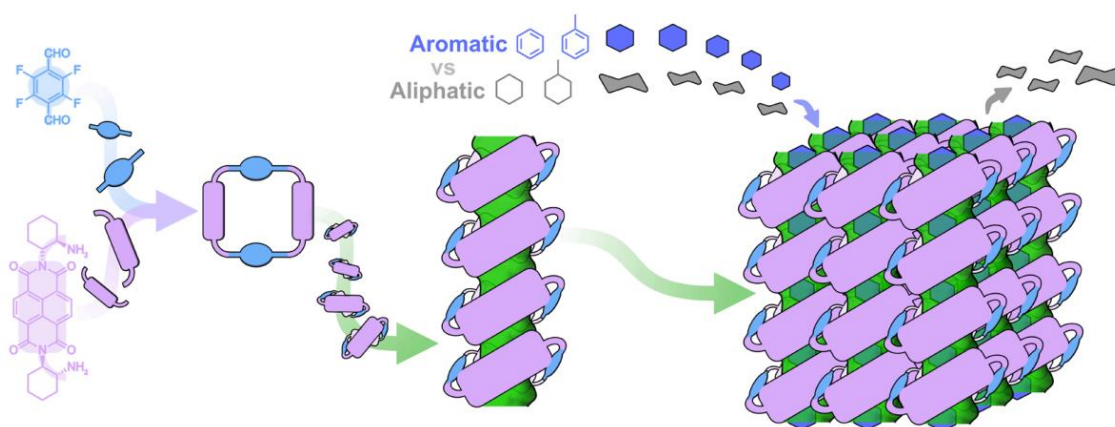


Figure 1. Schematic representation of the synthesis of the supramolecular squareimine-based crystalline functional material, as well as the general approach of using the porous crystals for adsorption with high selectivities for the sieving of aromatic compounds.⁶

Now, we introduce a novel class of electron-deficient macrocycles with a distinctive rectangular architecture. These squareimines optimise attractive supramolecular interactions within their pore, facilitating the selective separation of aromatic hydrocarbons from aliphatic mixtures. The crystalline material is obtained directly from the reaction mixture in high yields and exhibits rapid adsorption kinetics along with exceptional selectivity for aromatic compound sieving.⁶

References

1. R. Küng, T. Pausch, D. Rasch, R. Göstl, B. M. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 13626- 13630; R. Küng, A. Germann, M. Krüsmann, L. P. Niggemann, J. Meisner, M. Karg, R. Göstl, B. M. Schmidt, *Chem. Eur. J.* 2023, 29, e202300079.
2. E. Nieland, J. Voss, A. Mix, B. M. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202212745; J. Voss, Y. Hartmann, E. Nieland, A. Mix, B. M. Schmidt, *Chem. Eur. J.* 2025, 31, e202501047.
3. M. Martínez-Fernández, Y. Hartmann, B. M. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2025, DOI: 10.1002/anie.202509618.
4. T. David, R. Oestreich, T. Pausch, Y. Wada, T. Fleck-Kunde, M. Kawano, C. Janiak, B. M. Schmidt, *Chem. Commun.* 2024, 60, 14762-14765, T. Kunde, E. Nieland, H. V. Schröder, C. A. Schalley, B. M. Schmidt, *Chem. Commun.* 2020, 56, 4761.
5. T. Pausch, T. David, T. Fleck-Kunde, H. Pols, J. Gurke, B. M. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 63, e202318362
6. T. Pausch, S. Clopot, D. N. Jordan, O. Weingart, C. Janiak, B. M. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 63, e202418877.

Pojedynczo i podwójnie modyfikowane pochodne benzoksazolowe geldanamycyny – synteza kaskadowa, struktura i właściwości biologiczne

Aleksandra Leśniewska¹, Adam Buczkowski², Piotr Ruszkowski³, Wojciech Schilf⁴, Ewelina Smolarz¹, Krystian Pyta¹, Maria Gdaniec¹, Franz Bartl⁵, Piotr Przybylski¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

²Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Pomorska 163/165, 90-236 Łódź

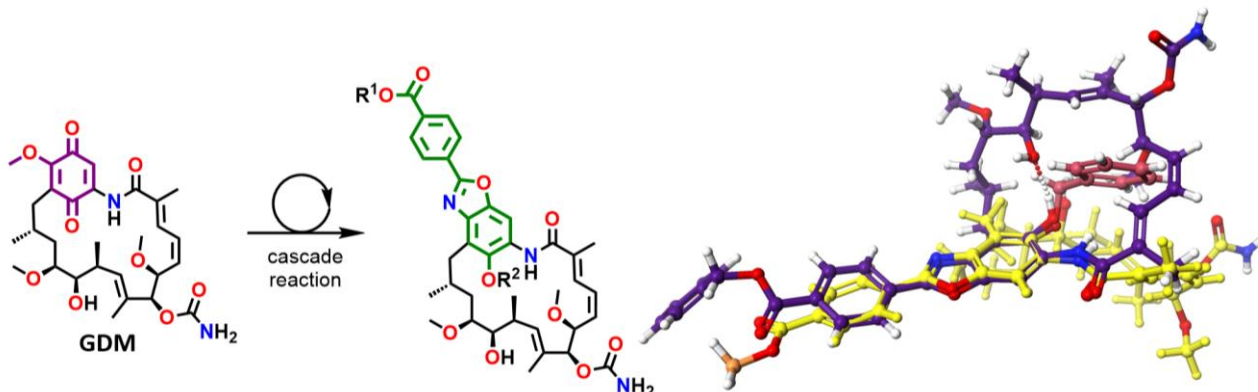
³Katedra i Zakład Farmakologii, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego, Rokietnicka 5a, 60-806 Poznań

⁴Instytut Chemii Organicznej PAN, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

⁵Lebenswissenschaftliche Fakultät, Humboldt-Universität zu Berlin, Invalidenstraße 42, 10115 Berlin

a.lesniewska@amu.edu.pl

Geldanamycyna **GDM** zaliczana do ansamycyn benzenoidowych jest antybiotykiem o aktywności przeciwnowotworowej [1]. Na strukturę **GDM** składa się sztywny rdzeń 1,4-benzochinonowy oraz most *ansa* składający się z 15 atomów węgla, połączony ugrupowaniem laktamowym (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat reakcji kaskadowej oraz nałożenie struktur krystalicznych obu rodzajów pochodnych.

W celu obniżenia efektu toksycznego związku przeprowadzono kaskadową heterocyklizację rdzenia benzochinonowego do benz[*d*]oksazolu z jednoczesną funkcjonalizacją [2,3]. W rezultacie otrzymano dwa rodzaje pochodnych (*S_p*)-estrowo-fenolowe i (*R_p*)-estrowo-eterowe. Badania spektroskopowe oraz krystalograficzne wykazały w przypadku pochodnych podwójnie modyfikowanych selektywne utworzenie jednego diastereomeru z konformacją mostu *ansa* przygotowaną do związania się z celem molekularnym – białkiem *Hsp90* (Rys. 1). Na podstawie widm ¹H-¹H ROESY oraz struktur w kryształach określono przestrzenną orientację podstawnika eterowego względem sztywnego rdzenia i mostu *ansa*.

Podziękowanie: Badania były finansowane z projektu Opus 13 2017/25/B/ST5/00291

1. N. Skrzypczak, P. Przybylski, Nat. Prod. Rep. 2022, 39, 1678-1704.

2. N. Skrzypczak, K. Pyta, W. Bohusz, A. Leśniewska, M. Gdaniec, P. Ruszkowski, W. Schilf, F. Bartl, P. Przybylski, J. Org. Chem. 2023, 88, 13, 9469-9474.

3. A. Leśniewska, A. Buczkowski, P. Ruszkowski, W. Schilf, E. Smolarz, K. Pyta, M. Gdaniec, F. Bartl, P. Przybylski, dane nieopublikowane.

Reaktywność pierścienia cyklopentadienowego wbudowanego w szkielet makrocycliczny

Anna Berlicka, Paulina Foryś-Martowłos, Aleksandra Walczak, Michał J. Białek,
Lechosław Latos-Grażyński

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

anna.berlicka@uwr.edu.pl

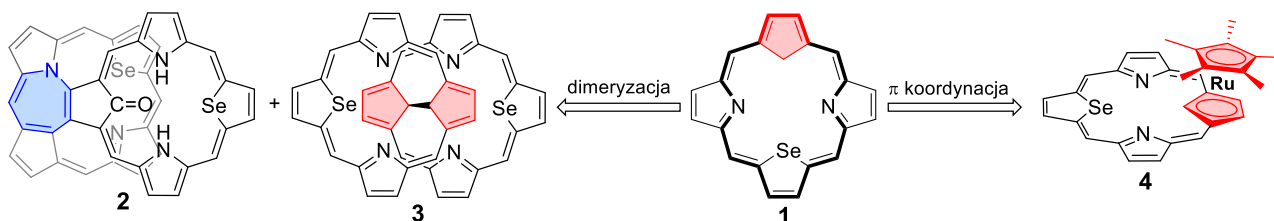
Modyfikacja porfiryn stanowi dogodną drogę kontrolowania ich właściwości koordynacyjnych, spektroskopowych oraz reaktywności. W ostatnich latach obserwuje się dynamiczny rozwój karbaporfiryn – porfiryn zmodyfikowanych w rdzeniu koordynacyjnym przez zastąpienie atomu(ów) azotu atomem(ami) węgla.¹

Jedną z metod syntezy karbaporfiryn opiera się na wprowadzeniu do cząsteczki porfiryny lub heteroporfiryny pierścienia cyklopentadienowego. Spośród dotychczas zsyntetyzowanych karbaheteroporfiryn, 21-karba-23-selenaporfiryna **1** wyróżnia się występowaniem w formie tautomeru charakteryzującego się tetraedrycznym atomem węgla w rdzeniu makrocyklu.²

Pierścień cyklopentadienowy w karbaselenaporfirynie wykazuje nietrywialną reaktywność. W utleniających warunkach reakcji zaobserwowano powstawanie dwóch odmiennych typów układów porfiryńowych (2,3).² Pierwszy z nich reprezentowany jest przez związki o strukturze przypominającej „otwartą muszlę” (**2**). Charakteryzuje je unikalny motyw pierścienia azepinowego, łączący dwie różne podjednostki karbaporfirynoidowe, który powstaje w reakcji cycloaddycji [5+2]. Drugi typ przedstawia dimer **3**, wyróżniający się unikalną geometrią „równolegle przesuniętą”, w którym podjednostki karbaporfirynowe są połączone bezpośrednim wiązaniem utworzonym między wewnętrznymi atomami węgla.

21-Karba-23-selenaporfiryna może również koordynować fragment $[RuCp^*]^+$ (Cp^* , pentametylo-cyklopentadienyl). W rezultacie tworzy się hybrydowy układ – 1,3-metallocenoporfiryna **4**, która wykazuje efektywną delokalizację elektronów π przez mostek 1,3-rutenocenowy.³

Zaprezentowane przykłady pokazują rolę nowych fragmentów strukturalnych, takich jak cyklopentadien, w tworzeniu porfiryńoidów o unikalnej architekturze oraz nietypowych właściwościach elektronowych i spektroskopowych.



Schemat 1. Reaktywność 21-karba-23-selenaporfiryny **1** (podstawniki mezo zostały pominięte).

Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (Granty 2016/23/B/ST5/00161 i 2020/39/D/ST4/00021). Obliczenia DFT prowadzone były we Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym (Grant 329).

1. M. J. Białek, K. Hurej, H. Furuta, L. Latos-Grażyński, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 2082–2144.

2. A. Berlicka, P. Foryś-Martowłos, M. J. Białek, K. Stasiak, A. Walczak, A. Wójcik, A. Białońska, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202314925.

3. A. Berlicka, A. Walczak, M. J. Białek, K. Ślepokura, P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.* **2025**, 64, 7552–7560.

Reakcja Sonogashiry w syntezie glikoporfiryn typu *trans*-A₂B₂ o batochromowo przesuniętych pasmach absorpcji

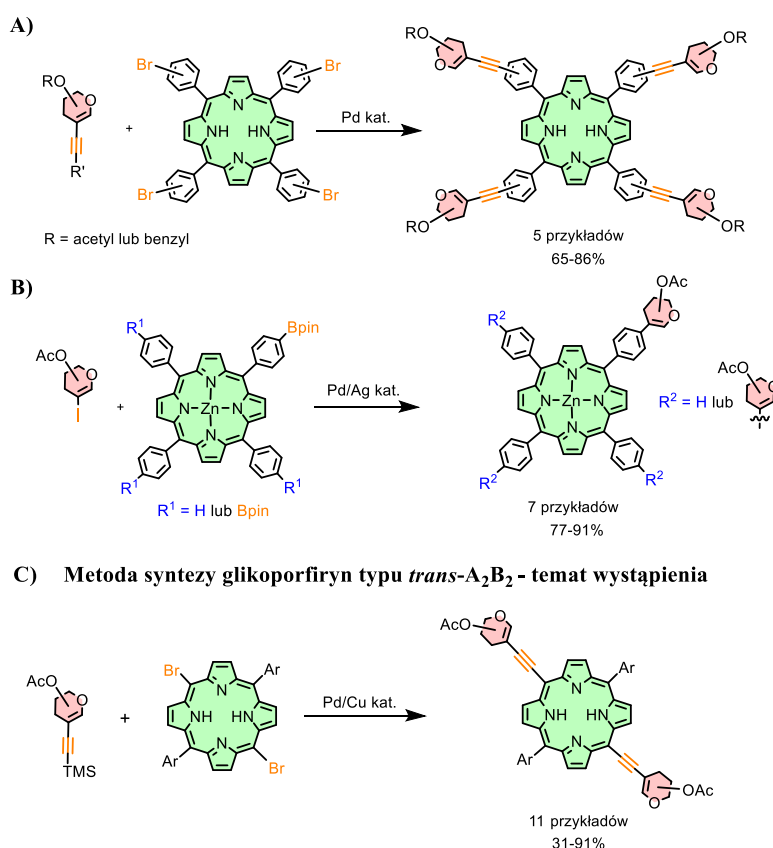
Maciej Malinowski, Dariusz Baran

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny

maciej.malinowski@pw.edu.pl

W ostatnich latach, nasz zespół skupia się nad opracowaniem oryginalnych metod syntezy glikoporfiryn, m.in. z wykorzystaniem katalizy metalami przejściowymi.¹⁻³ W otrzymanych związkach upatrujemy obiecujących fotouczulaczy trzeciej generacji, gdyż jednostka cukrowa z jednej strony wyraźnie poprawia ich rozpuszczalność w polarnych rozpuszczalnikach, a dodatkowo, przez wykorzystanie efektu Warburga, zapewnia zwiększone oddziaływanie z komórkami nowotworowymi. W niniejszej pracy wskazujemy na dodatkowe korzyści, jakie mogą przynieść jednostki sacharydowe dla zastosowań hybryd porfiryńowo-cukrowych w terapii fotodynamicznej (PDT). Przedstawione zostaną badania nad metodą syntezy glikoporfiryn typu *trans*-A₂B₂. Zgodnie z oczekiwaniami, jednostka cukrowa była efektywnie sprzężona z pierścieniem porfiryńowym, co skutkowało przesuniętą absorpcją tych związków w kierunku światła czerwonego.

Dotychczasowe strategie syntezy glikoporfiryn:



Rys. 1. Opracowane w zespole strategie syntezy glikoporfiryn

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki (2023/51/D/ST5/00384).

- 1 B. Godlewski, D. Baran, M. de Robichon, A. Ferry, S. Ostrowski and M. Malinowski, *Org. Chem. Front.*, 2022, **9**, 2396–2404.
- 2 M. Rosa, N. Jędryka, S. Skorupska, I. Grabowska-Jadach and M. Malinowski, *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, **23**, 11321.
- 3 B. Godlewski and M. Malinowski, *Adv. Synth. Catal.*, 2024, **366**, 2956–2966.

Chemia przepływowa w automatycznej syntezie peptydów

Łukasz Berlicki

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

lukasz.berlicki@pwr.edu.pl

Synteza peptydów na podłożu stałym została po raz pierwszy zaproponowana przez Bruce'a Merrifielda w roku 1963 [1]. Od tego czasu ten sposób syntezy peptydów stał się powszechnie wykorzystywany, co zostało, między innymi, potwierdzone przez Nagrodę Nobla w roku 1984 dla B. Merrifielda [2]. W okresie kilkudziesięciu lat opracowano nowe środki sprzęgające, pochodne aminokwasowe i żywice, które istotnie zwiększyły efektywność syntezy peptydów [3]. Powstała także duża gama różnorodnych aparatów wykonujących syntezę na podłożu stałym w sposób automatyczny. Ostatnio wykazano, że można także przeprowadzić automatyczną syntezę peptydów na podłożu stałym w warunkach przepływowych [4].

Na wykładzie zostaną przedstawione nasze osiągnięcia dotyczące konstrukcji automatycznego aparatu do przepływowej syntezy peptydów. Optymalizacja warunków syntezy (ciśnienie, przepływ, temperatura) pozwoliła na otrzymywanie peptydów o długich i trudnych sekwencjach. Można także znacząco zmniejszyć ilość wykorzystywanego rozpuszczalnika i czas syntezy. Monitorowanie przebiegu procesu za pomocą detektora UV pozwala na bieżąco ocenić wydajność poszczególnych etapów i dostosowywać ich parametry. Podsumowując, wyniki kilkuset syntez z zastosowaniem opracowanego aparatu potwierdzają, że w warunkach przepływowych synteza peptydów jest wyjątkowo skuteczna.

1. R. B. Merrifield, J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 2149.
2. R. B. Merrifield, Angew. Chem. Int. Ed. 1985, 24, 799.
3. N. L. Benoiton, Chemistry Of Peptide Synthesis, Taylor & Francis, Boca Raton 2006.
4. N. Hartrampf, A. Saebi, M. Poskus, Z. P. Gates, A. J. Callahan, A. E. Cowfer, S. Hanna, S. Antilla, C. K. Schissel, A. J. Quartararo, X. Ye, A. J. Mijalis, M. D. Simon, A. Loas, S. Liu, C. Jessen, T. E. Nielsen, B. L. Pentelute, Science 2020, 368, 980.



Selektywna enkapsulacja związków dialkilocynkowych w krystalicznej matrycy jako strategia ochrony piroforycznych reagentów przed działaniem powietrza

Michał Terlecki,^a Kamil Sokołowski,^b Iwona Justyniak,^b Wojciech Bury,^a Jan Nawrocki,^b Janusz Lewiński^{a,b}

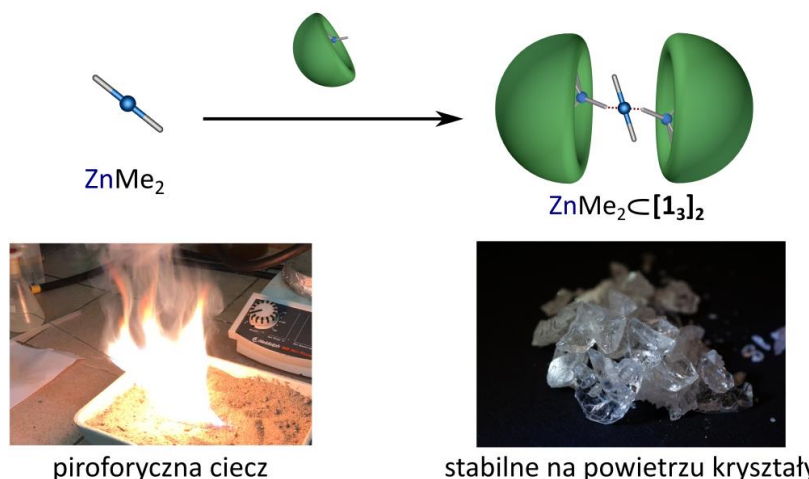
^aWydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

^bInstytut Chemii Fizycznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

email: michal.terlecki@pw.edu.pl

Od czasów pionierskich badań Edwarda Franklanda z połowy XIX wieku związki metaloorganiczne, w tym dialkilocynkowe (ZnR_2), odgrywają kluczową rolę w chemii syntetycznej, katalizie oraz nanotechnologii. Ich wysoka wrażliwość na działanie powietrza i skłonność do spontanicznego samozapłonu stanowią jednak poważne wyzwanie dla bezpiecznego ich stosowania w praktyce laboratoryjnej.

W ostatnim czasie wykazaliśmy, że związki ZnR_2 mogą być skutecznie zabezpieczone przed utlenianiem atmosferycznym poprzez supramolekularną enkapsulację w krystalicznej matrycy gospodarza opartej na heteroleptycznych kompleksach alkilocynkowych.¹ Takie samoorganizujące się „krystaliczne gąbki” nie tylko zapewniają efektywną ochronę reagentów przed kontaktem z powietrzem, ale również umożliwiają bezpieczne badanie lotnych i wysoce reaktywnych cząsteczek ZnR_2 za pomocą klasycznej metody dyfrakcji rentgenowskiej. Dodatkowo, ogromny potencjał proponowanych układów został zademonstrowany na przykładzie efektywnego rozdzielenia ZnMe_2 z mieszaniny $\text{ZnMe}_2/\text{ZnEt}_2$. Przedstawione podejście otwiera nowe możliwości projektowania supramolekularnych systemów przeznaczonych do wychwytu, stabilizacji i magazynowania niebezpiecznych reagentów.



Rys. 1. Schematyczna reprezentacja zabezpieczenia ZnMe_2 na działanie powietrza z wykorzystaniem selektywnej enkapsulacji w matrycy krystalicznej

1. K. Sokołowski,* I. Justyniak,* M. Terlecki,* D. Fairen-Jimenez, W. Bury, K. Budny-Godlewski, J. Nawrocki, M. Kościelski, J. Lewiński, *Science Advances*, 2025, 11, 1.

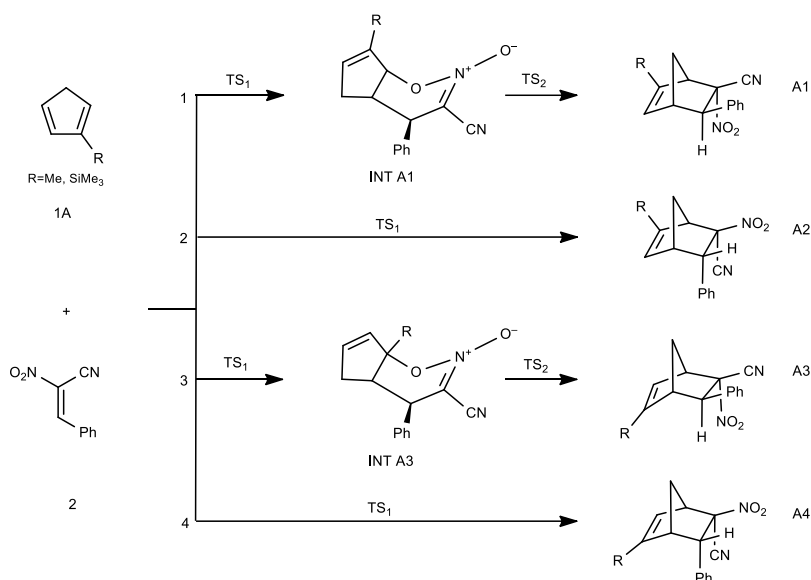
Dyskretne intermediaty w reakcjach Dielsa-Aldera z udziałem sprzężonych nitroalkenów

Agnieszka Łapczuk

Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Chemii
i Technologii Organicznej

agnieszka.lapczuk@pk.edu.pl

Reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy monopodstawionymi analogami cyklopentadienu (CpMe, CpSiMe₃) i sprzężonym nitroalkenem prowadzi początkowo do powstania wysoce intrygujących produktów pośrednich o bicyklicznej strukturze. W dalszej kolejności następuje przegrupowanie do nitronorbornenów. Natomiast w przypadku ścieżek reakcji, w których grupa nitrowa usytuowana jest w pozycji *egzo* reakcja biegnie bezpośrednio do utworzenia nitronorbornenu. Rozważono ścieżki reakcji dla każdego z trzech izomerów analogów cyklopentadienu (1A-C). Ustalono, że reakcja dwuetapowa, w której powstają endo-nitronorborneny jest preferowana.



Rys. 1. Teoretycznie możliwe regio- i stereoizomeryczne ścieżki dla reakcji cykloadycji [4+2] pomiędzy podstawionym analogiem cyklopentadienu i sprzężonym nitroalkenem

Obliczenia kwantowo-chemiczne obejmowały analizę deskryptorów reaktywności, funkcji lokalizacji elektronów dla substratów, a także profilów energetycznych reakcji. Badania prowadzone były z użyciem pakietu Gaussian 16 na poziomie teorii ω B97X-D/6-311G(d).

Podziękowanie: Podziękowania polskiej infrastrukturze obliczeniowej wysokiej wydajności PLGrid (Centrum HPC: ACK Cyfronet AGH) za udostępnienie zaplecza komputerowego i wsparcia w ramach grantu obliczeniowego nr PLG/2024/017635

Projektowanie, synteza i ocena aktywności hemostatycznej i przeciwbakteryjnej związków zawierających cyprofloksacynę oraz pochodne lizyny o działaniu hemostatycznym

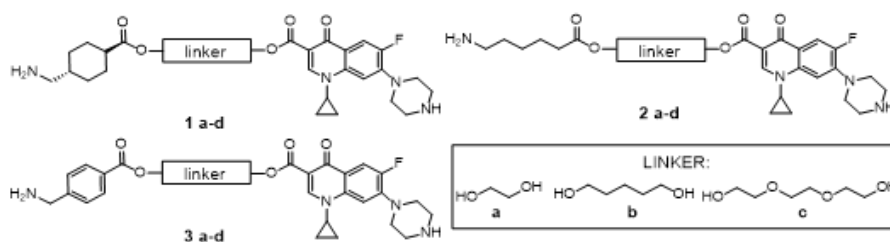
Beata Kolesińska, Łukasz Banach, Łukasz Janczewski

Instytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Zeromskiego 116, 90-924 Łódź

beata.kolesinska@p.lodz.pl

Hemostaza (proces hamowania krwawienia) obejmuje złożoną sieć interakcji między składnikami krwi a ścianą naczyń krwionośnych, odpowiedzialną za hamowanie krwawienia i utrzymanie płynności krążącej krwi [1]. Obecne środki przeciwfibrinolityczne obejmują między innymi syntetyczne analogi lizyny - kwas traneksamowy (TA), kwas aminokapronowy (EACA), kwas (4-aminometylo)benzoesowy (PAMBA). Jednym z najważniejszych wymagań przy urazie jest, oprócz zahamowania krwawienia jest też zabezpieczenie rany przed zakażeniem bakteryjnym. Cyprofloksacyna jest antybiotykiem fluorochinolonowym stosowanym w leczeniu zakażeń bakteryjnych. Hamuje replikację DNA poprzez hamowanie bakteryjnej topoizomerazy DNA i gyrazy DNA [2]. Spośród klasy fluorochinolonów cyprofloksacyna ma najsilniejszą aktywność przeciwko bakteriom Gram-ujemnym.

Celem badań była synteza nowych, biologicznie aktywnych i strukturalnie zróżnicowanych związków składających się z analogów cyprofloksacyny i lizyny o działaniu hemostatycznym połączonych łącznikiem alifatycznym. Projekt jest kontynuacją badań, w ramach których uzyskano dipeptydy o właściwościach TA, EACA i PAMBA oraz właściwościach hemostatycznych [3].



Rys. 1. Struktura zsyntezowanych koniugatów.

Związki uzyskano w czteroetapowej syntezie z wydajnością między 33-40% (po wszystkich etapach). Wszystkie syntetyzowane związki zostały przetestowane pod kątem aktywności przeciwbakteryjnej i hemostatycznej. Stwierdzono, że zarówno aktywność przeciwbakteryjna jak i hemostatyczna zostały zachowane w uzyskanych koniugatach.

[1] P. McCormack, *Drugs*, 2012, 72, 585–617.

[2] F. Pietsch, i in., *J. Antimicrob. Chemother.*, 2017, 72, 75-84.

[3] Banach L., i in., *Molecules*, 2022, 27, 2271.

Enancjoselektywna synteza diarylometanoli katalizowana terpenowymi β -aminoalkoholami

Marek P. Krzemiński, Karolina Jeżak

Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu.

mkrzem@umk.pl

Chiralne diarylometanole stanowią interesującą grupę związków i są prekursorami substancji farmakologicznych o zróżnicowanych właściwościach. Pochodne diarylometanoli działają przeciwhistaminowo ((*R*)-neobenodyna, (*S*)-karbinoksamina), antyarytmicznie, przeciwdepresyjnie, przeczyszczająco, a także antycholinergicznie ((*R*)-orfenadryna). Inne związki o podobnych cechach strukturalnych również wykazują aktywność biologiczną.[1]

Asymetryczne addycje związków metaloorganicznych do aldehydów i ketonów z udziałem chiralnych katalizatorów lub ligandów pozwalają otrzymać optycznie czynne alkohole. Dla związków cynkoorganicznych opracowano metody ich aktywacji chiralnymi ligandami i asymetrycznych addycji grup alkilowych, arylowych i alkinylowych. [2] Enancjoselektywne aryłowanie aldehydów w obecności chiralnych ligandów jest jedną z użytecznych metod syntezy optycznie czynnych diarylometanoli.

Zaprezentowane zostaną badania, w których przeprowadzono reakcje addycji kwasów aryloboronowych do aldehydów wobec dietylocynku i katalitycznych ilości β -aminoalkoholi otrzymane z (+)- α -pinenu. Zbadano wpływ struktury aldehydu i kwasu boronowego na nadmiary enancjomeryczne otrzymanych alkoholi. Sprawdzono również wpływ ilości katalizatora na enancjoselektywność reakcji.

1. M. W. Paixão, A. L. Braga, D. S. Lüdtkke, J. Braz. Chem. Soc, 2008, 19, 813.
2. C. M. Binder, B. Singaram, Org. Prep. Proc. Int. 2011, 43, 139.

**Modelowanie kinetyczne prebiotycznych sieci reakcji aktywowanych
przez izonitryl metylu**Anna Spyszkiewicz, Rafał Szabla*Instytut Materiałów Zaawansowanych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław**anna.spyszkiewicz@pwr.edu.pl*

Zanim ATP mogło stać się „uniwersalną walutą życia”, inne bogate w energię cząsteczki odgrywały kluczową rolę w chemii prebiotycznej, umożliwiając istotne przemiany w warunkach panujących na wczesnej Ziemi. [1] W szczególności reakcje kondensacji i dehydratacji, które umożliwiają powstawanie polipeptydów, polinukleotydów oraz nukleotydów cyklicznych, wymagają czynnika aktywującego zdolnego do pokonania zwykle niekorzystnego gradientu termodynamicznego towarzyszącego tym procesom. Z prebiotycznego punktu widzenia, zdolność do jednoczesnego efektywnego wytwarzania i akumulowania zarówno polipeptydów, jak i polinukleotydów miałyby szczególne znaczenie, ponieważ zwiększałaby prawdopodobieństwo, że dana cząsteczka odegrała kluczową rolę w powstawaniu złożonych struktur niezbędnych do pojawienia się życia.

Izonitryl metylu jest czynnikiem aktywującym, zdolnym do wspomagania kluczowych przemian istotnych z punktu widzenia genezy życia. [2] Jego unikalna reaktywność w łagodnych warunkach wodnych sugeruje możliwą rolę w promowaniu zarówno chemii nukleotydów, jak i peptydów. Dzięki obliczeniom teoretycznym połączonym z modelowaniem kinetycznym, zbadaliśmy prawdopodobne ścieżki reakcji z udziałem izonitrylu metylu i biologicznie istotnych substratów. Otrzymane modele dostarczają wglądu w sposób w jaki takie układy mogły funkcjonować w warunkach wczesnej Ziemi.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (NCN), Polska, w ramach grantu nr 2022/47/D/ST4/03244. Obliczenia zostały wykonane przy użyciu zasobów infrastruktury PL-Grid.

1. J. Hulshof, C. Ponnamperna, Orig. Life Evol. Biosph., 1976, 7, 197-224.
2. Z. Liu, L.-F. Wu, J. Xu, C. Bonfio, D.A. Russell, J. D. Sutherland, Nature Chemistry, 2020, 12, 1023-1028.



Pochodne aldehydu tereftalowego jako bloki budulcowe w syntezie związków makrocyklicznych i receptorów dipodalnych

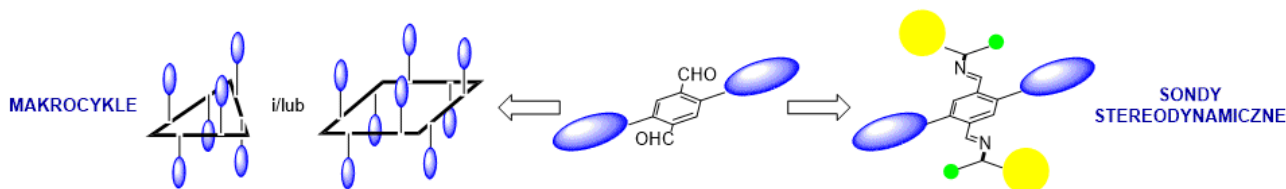
Natalia Prusinowska, Marcin Kwit

Zakład Stereochemii Organicznej, Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

nwascin@amu.edu.pl

Reakcje cyklokondensacji chiralnych diamin z aromatycznymi dialdehydami są jedną z bardziej dogodnych metod otrzymywania nieracemicznych aza-makrocykli o budowie periodycznej.¹ Stechiometria i symetria tworzącego się produktu są w głównej mierze zależne od struktury (grup funkcyjnych, zawał sterycznych) aldehydu. Modyfikacji stechiometrii i struktury szkieletu makrocykla można dokonać na kilka sposobów. Jeden z nich (tzw. „przed-syntetyczny”) polega na funkcjonalizacji substratów (dialdehydów i/lub diamin) przed etapem makrocyklizacji.² Użytecznym blokiem budulcowym w tego typu reakcjach jest aldehyd tereftalowy. Łatwość wprowadzania atomów bromu w pozycje 2 i/lub 5 czyni go atrakcyjnym substratem dla wielu reakcji sprzęgania, np.: Sonogashiry; pozwala na jego swobodne funkcjonalizowanie, a przez to znacząco wpływa na właściwości utworzonych makrocykli.

Pochodne aldehydu tereftalowego mogą służyć jako efektywne sondy chromoforowe dla chiralnych amin pierwszorzędowych.³ Część centralna dialdehydu jest związana z chiralnymi aminami pierwszorzędowymi, natomiast wprowadzone w położenia 2 i 5 wyjściowego substratu grupy funkcyjne mają wpływ na obserwowaną indukcję aktywności optycznej. Zależnie od sposobu modyfikacji można regulować obszar i intensywność odpowiedzi chiralnooptycznej.



Rys. 1. Zastosowania pochodnych aldehydu tereftalowego w syntezie organicznej.

Podczas wystąpienia zostaną omówione następujące zagadnienia: (1) synteza i właściwości serii modyfikowanych makrocykli – pochodnych aldehydu tereftalowego z objętościowymi podstawnikami w położeniach 2,5 pierścienia aromatycznego, (2) możliwości zastosowania pochodnych aldehydu tereftalowego z objętościowymi podstawnikami jako sond chromoforowych chiralnych amin pierwszorzędowych.

Podziękowanie: Badania zostały częściowo sfinansowane przez grant OPUS DEC-2023/49/B/ST5/00574.

1. (a) Gawroński, J.; Kwit, M.; Rychlewska, U. „Trianglamines and Related Chiral Macrocycles” w Comprehensive Supramolecular Chemistry II., Vol. 3 Ed, Elsevier, **2017**, 267; (b) Lisowski, J. *Molecules* **2022**, 27, 4097.
2. (a) Prusinowska, N.; Bardziński, M.; Janiak, A.; Skowronek, P.; Kwit, M. *Chem. Asian J.* **2018**, 13, 2691; (b) Prusinowska, N.; Czapik, A.; Szymkowiak, J.; Kwit, M. *Sci Rep* **2025**, 15, 890.
3. Mądry, T.; Gajewy, J.; Kwit, M. *Symmetry* **2025**, 17, 293.

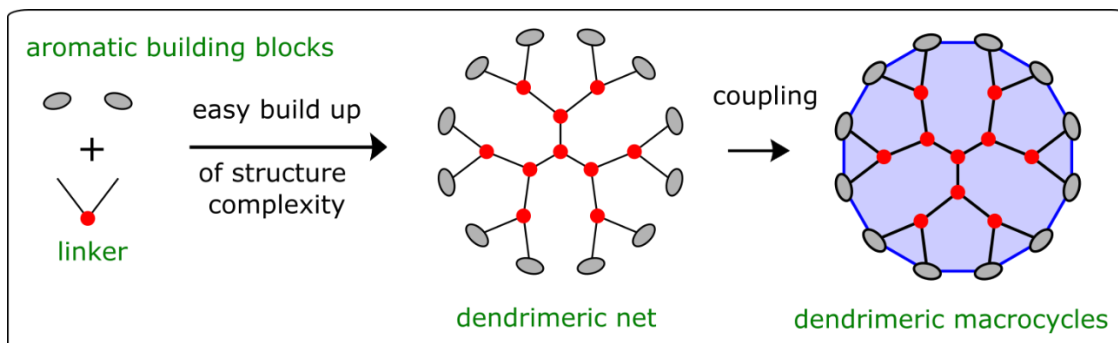
From Dendrimers to Macrocycles: Exploring Covalent Templates in the Synthesis of Large Aromatics

Marcin A. Majewski, Cezary Bil, Karol Licznar

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, Wrocław

The structural diversity and vast repertoire of methods used to create aromatic macrocycles has made them one of the fastest developing fields of modern organic chemistry. This is often accompanied by extraordinary reactivity patterns and unusual electronic features, stemming from their geometry and extended π -conjugation, thus creating interesting targets for exploration of fundamental properties of aromatics and promising candidates for functional materials. A general synthetic challenge in constructing large, shape-persistent structures lies in harnessing the macrocyclization step, in order to drive the reaction toward a specific ring size and minimize linear polymerization, and one of the possible solutions is using templates. Template assisted self-assembly has been shown as an efficient tool for creating many novel macrocycles, rotaxanes and catenanes.¹⁻³

Most of existing methodology relies on non-covalent interactions, although recent examples of large, aromatic macrocycles made via radial preorganization of covalent-bound subunits are also known. One such architecture is the first fully *meso-meso* bridged porphyrin nanoring.⁴ However, one of the largest obstacles in wide-spread use of templated methods is the necessity to design templates of specific size and connectivity, with ever increasing synthetic complexity for nanometer-size targets. Here I will showcase an alternative strategy, where simple, iterative transformations of carbazole-based building blocks lead to dendrimeric structures, which then can be fused into discrete cyclooligomers.



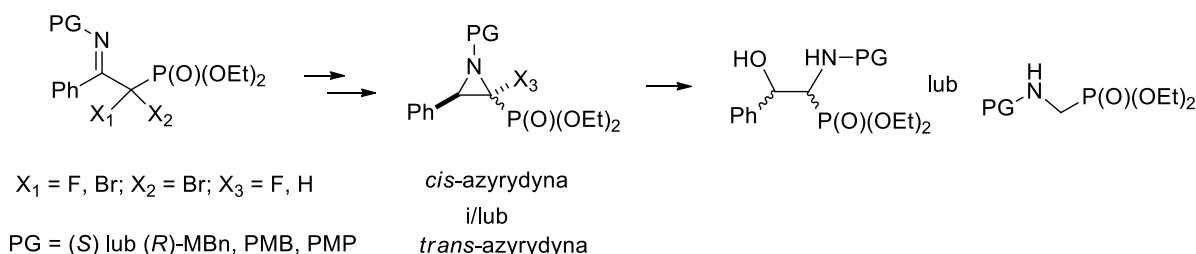
Rys. 1. A general strategy for using dendrimers to create various macrocycles via coupling of peripheral subunits.

1. M. A. Majewski, M. Stępień, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58 (1), 86.
2. Jirásek, M.; Anderson, H. L.; Peeks, M. D. *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54 (16), 3241–3251.
3. P. Bolgar, M. Dhiman, D. Núñez-Villanueva, C.A. Hunter, *Chem. Rev.* **2025**, 125 (3), 1629.
4. M. A. Majewski, W. Stawski, J. Van Raden, M. Clarke, J. Hart, J. O'Shea, A. Saywell, H.L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62 (18), e202302114.

Od *gem*-dihalogenowanych β -iminofosfonianów do
 α -amino- β -hydroksyfosfonianówMateusz Klarek¹, Karol Witecki¹, Tomasz Siodła¹, Tahar Ayad², David Virieux², Magdalena Rapp¹¹ Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,² ICGM, University of Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France,
magdrapp@amu.edu.pl

Zarówno amino- jak i hydroksy- fosfoniany należą do pochodnych kwasów aminofosfonowych o interesujących właściwościach biologicznych, często stosowanych jako funkcjonalne analogi aminokwasów [1,2]. Z drugiej strony azyrydyny zawierające heterocykliczny pierścień trójcłonowy, ze względu na napięty układ pierścienia i zdolność do poddawania się wysoce regio- i stereospecyficznym reakcjom otwarcia, nierzadko stanowią substraty w przemianach prowadzących do wyżej wspomnianej grupy związków organicznych [3-5].

W naszym komunikacie przedstawione zostaną wyniki badań dotyczące syntezy nowych azyrydyn podstawionych resztą fosfonianową (Schemat 1), w tym zawierających także atom fluoru przy tym samym atomie węgla z zastosowaniem *gem*-dihalogenowanych β -iminofosfonianów [3].

Schemat. 1. Synteza α -amino- β -hydroksy-fosfonianów poprzez transformacje azyrydyno-2-fosfonianów.

Wydajna procedura z zastosowaniem α,α -halogenowanych β -iminofosfonianów wraz z diastereoselektywną lub enancjoselektywną redukcją ugrupowania iminowego prowadzi do odpowiednich β -aminofosfonianów, z których otrzymywane zostały odpowiednie azyrydyno-fosfoniany [3]. Na podstawie badań spektroskopowych i teoretycznych wyznaczono geometrię *cis/trans* otrzymanych fluorowanych azyrydyno-2-fosfonianów lub ich niefluorowanych analogów. Nasza metoda polegająca na redukcji fluorowanej mieszaniny *cis/trans*-azyrydyny pozwala wyizolować chiralne *trans*-azyrydyny, a także niezawierające atomu fluoru *cis* azyrydyny. Porównano także wpływ atomu fluoru na reaktywność azyrydyn poprzez katalizowane kwasem regioselektywne reakcje otwarcia pierścienia prowadzące do pochodnych α -amino- β -hydroksy-fosfonianów. Co więcej, rozpad azyrydyny zachodzący pod wpływem temperatury prowadzi do otrzymania metylenoaminofosfonianów. Wyniki obliczeń DFT (poziom teorii PCM/ ω B97x-D/def2-TZVPD) zgodzają się z danymi eksperymentalnymi.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Program Inicjatywa Doskonałości-Uczelnia Badawcza ID-UB 017/02/SNS/0015 oraz ID-UB 161/34/UAM/0018.

1. V.P. Kukhar, H.R. Hudson, Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids: chemistry and biological activity, Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd. 2000;
2. Milen, M.; John, T.M.; Kis, A.S.; Garádi, Z.; Szalai, Z.; Takács, A.; Kőhidai, L.; Karaghiosoff, K.; Keglevich, G. Pharmaceuticals 2025, 18, 949;
3. M. Klarek, T. Siodła, T. Ayad, D. Virieux, M. Rapp, Molecules 2023, 28, 5579;
4. F. Palacios, A.M. Ochoa de Retana, J.M. Alonso, J. Org. Chem. 2006, 71(16), 6141;
5. G.S. Singh, M. D'hooghe, N. De Kimpe, Chem. Rev. 2007, 107(5), 2080.

W poszukiwaniu ciekłych kryształów - pochodne nitroaniliny

Jarosław Grolik^{a)}, A. Deptuch^{b)}, M. Pawlak^{a)}, P. Ręka^{a)}, K. Stadnicka^{a)}

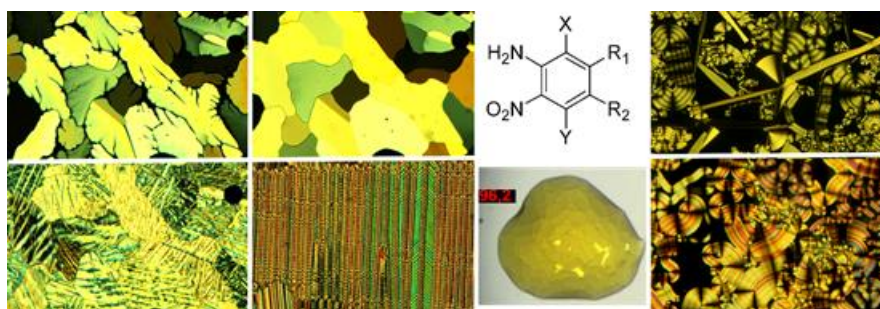
^{a)} Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,

jaroslaw.grolik@uj.edu.pl

^{b)} Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego PAN, ul. Radzikowskiego 152,

31-342 Kraków

Związki wykazujące właściwości ciekłokrystaliczne zostały odkryte prawie 140 lat temu i na ten moment znanych jest ich już ponad 110000. Jednak nieczęsto są odkrywane nowe grupy mezogeniczne. Zastosowanie ciekłych kryształów jest bardzo szerokie i nie kończy się na wyświetlaczach LCD.



Rys. 1. Tekstury ciekłokrystaliczne niektórych pochodnych *o*-nitroanilin

W trakcie badań nad synteza fenazyn niesymetrycznie podstawionych łańcuchami alkoksylowymi odkryliśmy iż proste pochodne 2-nitroaniliny wykazują właściwości ciekłokrystaliczne. Rozpoczęło to badania nad pytaniem: czy jednostka budulcowa *o*-nitroaniliny jest nową grupą mezogeniczną.

W wystąpieniu zostaną przedstawione wstępne wyniki badań nad ciekłokrystalicznymi pochodnymi 2-nitroaniliny

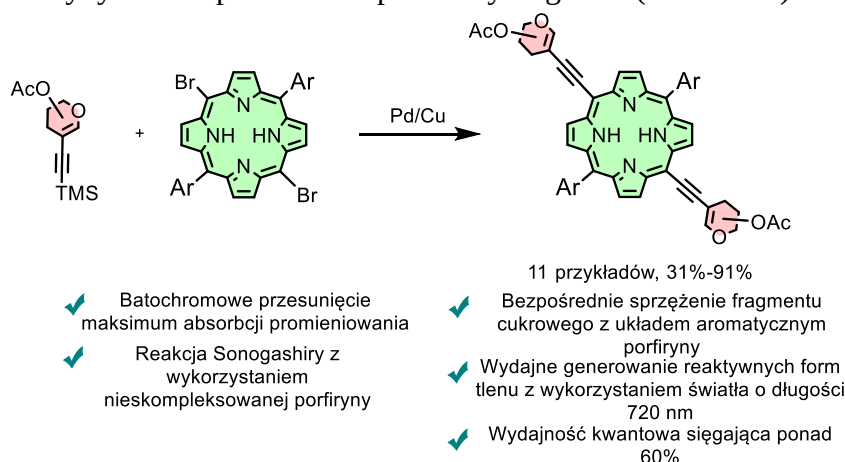
1. J. Grolik, P. Ręka, M. Gorczyca, K. Stadnicka, Tetrahedron Letters, 2022, Vol. 99, 153830
2. P. Ręka, J. Grolik, K. Stadnicka, M. Kołton-Wróż, P. Wołkow, J. Org. Chem. 2023, 88, 1339
3. P. Ręka, K. Ostrowska, J. Grolik, O. Kotula, G. Urant, M. Pikoń, J. Org. Chem. 2025, 10.1021/acs.joc.5c00923

Badania właściwości pierwszych w swoim rodzaju glikoporfiryn typu *trans*-A₂B₂ otrzymanych z wykorzystaniem reakcji Sonogashiry

Dariusz Baran, Wiktoria Zieñkowska, Andrzej Plichta, Maciej Malinowski

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Stanisława Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa ,
dariusz.baran.dokt@pw.edu.pl

Glikoporfiryny typu *trans*-A₂B₂ stanowią najnowszą odpowiedź na wymagania nowoczesnej przeciwnowotworowej terapii fotodynamicznej (PDT). Posiadają one szereg korzystnych i pożądaných właściwości takich jak zwiększoną selektywność wobec komórek nowotworowych na skutek efektu Warburga¹, zadawalającą rozpuszczalność w układach wodnych, batochromowo przesunięte maksimum absorpcji promieniowania oraz wysoką wydajność kwantową generowania reaktywnych form tlenu (ROS). Zostały one otrzymane z wykorzystaniem reakcji Sonogashiry w pozycji *mezo* porfiryny oraz odpowiednimi pochodnymi glikali (Schemat 1).

Schemat 1. Synteza nowych porfiryn typu *trans*-A₂B₂ oraz ich korzystne właściwości.

Synteza oraz badania właściwości glikoporfiryn połączonych wiązaniem C-C były już wcześniej badane w zespole^{2,3}, jednak ze względu na połączenie podjednostek w pozycji *mezo*-arylowej, niemożliwe było sprzężenie fragmentu cukrowego z układem aromatycznym porfiryny. W ramach prezentowanych badań otrzymano rodzinę zbliżonych budową glikoporfiryn z różnymi fragmentami cukrowymi oraz różnie sfunkcjonalizowanymi częściami *mezo*-aryłowymi. Przyłączony fragment cukrowy oprócz przesunięcia maksimum absorpcji w stronę dłuższych fal, znacznie wzmocnił intensywność pasm Q, co pozwoliło na wydajne generowanie ROS nawet przy świetle o długości 720 nm.

Wszystkie wymienione cechy, wraz z korzystnymi właściwościami spektralnymi sprawiają, iż otrzymane glikoporfiryny są idealnymi fotouczulaczami trzeciej generacji⁴.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki (2023/51/D/ST5/00384).

1. DeBerardinis, R.J. oraz Chandel, N.S., 2020. We need to talk about the Warburg effect. *Nature metabolism*, 2(2), pp.127-129.
2. Godlewski, B., Baran, D., de Robichon, M., Ferry, A., Ostrowski, S. oraz Malinowski, M., 2022. Sonogashira cross-coupling as a key step in the synthesis of new glycoporphyrins. *Organic Chemistry Frontiers*, 9(9), pp.2396-2404.
3. Godlewski, B. and Malinowski, M., 2024. Suzuki-Miyaura Reaction of Glycals with Base-Labile Protecting Groups as a New Route to Glycoporphyrins. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 366(13), pp.2956-2966.
4. Mfouo-Tynga, I.S., Dias, L.D., Inada, N.M. oraz Kurachi, C., 2021. Features of third generation photosensitizers used in anticancer photodynamic therapy. *Photodiagnosis and photodynamic therapy*, 34, p.102091.

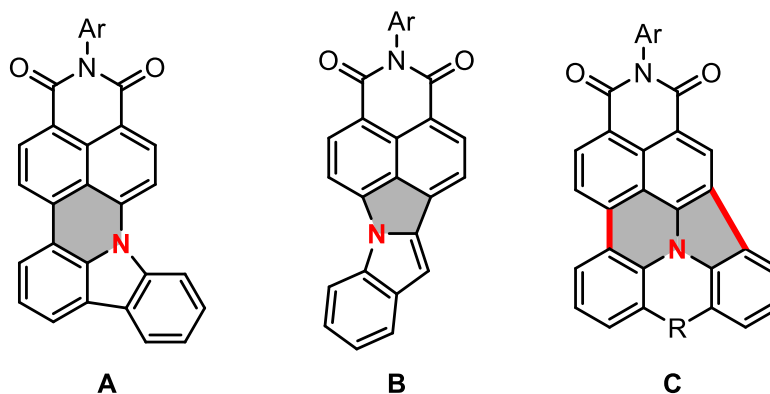
Modyfikowane 1,8-naftalimidy – uniwersalne emitery dla nowoczesnej optoelektroniki

Krzysztof Bartkowski, Marcin Lindner

Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa.

krzysztof.bartkowski@icho.edu.pl

Organiczne materiały wykazujące luminescencję stanowią jedną z najszerzej eksplorowanych obecnie grup związków organicznych ze względu na możliwość wszechstronnego zastosowania we współczesnej zaawansowanej technologicznie optoelektronice. Coraz wyższe wymagania stawiane diodom OLED czy komórkom fotowoltaicznym związane z wydajnością i oszczędnością energii, zmuszają do projektowania nowych materiałów, których właściwości fotofizyczne spełnią te oczekiwania. Łatwość modulowania długości fali emisji i absorpcji cząsteczki przy jednoczesnym osiągnięciu jak największej wydajności kwantowej staje się więc kluczowa. Jedną z metod takiego dostrajania jest zmiana strukturalna w obrębie rdzenia emitery, która prowadzi do wzmocnienia lub osłabienia komunikacji w związkach opartych na architekturze typu donor-akceptor. *N*-arylo-1,8-naftalimid (NI) jako silny chromofor stanowi uniwersalny rdzeń do takich modyfikacji.



Rys. 1. Pochodne 1,8-naftalimidu sprzężone z donorami o różnym stopniu komunikacji.

Poster prezentuje, jak efektywność komunikacji między donorem i akceptorem wpływa na zmianę właściwości fotofizycznych ze szczególnym uwzględnieniem długości fali emisji, wydajności kwantowej i mechanizmu fluorescencji. Usztywnienie struktury prowadzi do zaniku TADF, z jednoczesnym batochromowym przesunięciem maksimum emisji. (Rys. 1A) Wprowadzenie defektu pięciocząłowego umożliwia emisję w bliskiej podczerwieni. (Rys. 1B) Zmiana jednostki donorowej i wprowadzenie dodatkowych heteroatomów obniża wydajność kwantową fluorescencji, lecz pozwala na dokładne strojenie długości fali emisji. Co więcej, dalsze rozszerzenie delokalizacji prowadzi do hipsochromowego przesunięcia maksimum odpowiedzi optycznej. (Rys. 1C) Materiały o najlepszej charakterystyce spośród otrzymanych barwników zostały użyte do budowy diod OLED, w tym z wykorzystaniem systemu hiperfluorescencyjnego.

1. K. Bartkowski *et al*, *Chem. Sci.*, **2022**, 13, 10119-10128
2. K. Bartkowski *et al*, *Org. Chem. Front.*, **2024**, 11, 755-760
3. K. Bartkowski *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202423282

Szczęśliwa (?) trzynastka: cykliczne karbenoidy glinowców jako potencjalne ligandy pomocnicze rutenowych katalizatorów metatezy olefinT. Basak^{a,b}, B. Trzaskowski^a^aUniwersytet Warszawski, Centrum Nowych Technologii, ul. Banacha 2c, 02-097, Warszawa; ^bUniwersytet Warszawski, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, ul. Banacha 2c, 02-097, Warszawa

t.basak@cent.uw.edu.pl

Proces metatezy olefin znany jest od dziesiątek lat, jednak moment przełomowy w rozwoju tej dziedziny nastąpił pod koniec zeszłego stulecia, kiedy opisana została klasa katalizatorów rutenowych, zawierających karben *N*-heterocykliczny (NHC) jako ligand pomocniczy [1]. I choć od tego czasu badacze z całego świata zsyntezowali i scharakteryzowali setki nowych katalizatorów, a część z nich znalazła szerokie zastosowanie zarówno w laboratoriach naukowych, jak i w przemyśle, nie istnieje związek idealny do zastosowania w każdym możliwym procesie chemicznym. Z tego względu wciąż trwają poszukiwania nowych kompleksów, których właściwości będą dopasowane do konkretnych zastosowań.

Jednym z nieoczywistych kierunków takich badań jest zastosowanie karbenoidu w miejsce karbenu. Karbenoidy, podobnie jak karbeny, zawierają atom z charakterystycznym sekstetem elektronowym na powłoce walencyjnej, jednak w tym przypadku nie jest to atom węgla. Właściwości takich związków, mimo podobieństw wynikających z analogicznej budowy elektronowej, mogą się wyraźnie różnić od karbenów, co potencjalnie otwiera drogę do poznania nietypowych katalizatorów. W naszych badaniach skupiliśmy się na kompleksach typu Hoveydy–Grubbsa II generacji [2], zawierających atom glinowca (Ga/In/Tl) chelatowany amidoimidazolino-2-iminą jako karbenoidowy ligand pomocniczy [3]. Używając metod obliczeniowych (DFT) pokazaliśmy, że kompleks z ligandem Tl(AmIm) ma największy potencjał jako użyteczny katalizator metatezy olefin [4], otwierając drogę do dalszych badań nad tą ciekawą grupą związków.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane z grantu 2024/53/N/ST4/01029 Narodowego Centrum Nauki**Literatura:**

1. T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2490–2493
2. (a) S. Gessler, S. Randl, S. Blechert; *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 9973–9976; (b) S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8168–8179
3. L. Denker, B. Trzaskowski, R. Frank; *Chem. Commun.* **2021**, 57, 2816–2819
4. T. Basak, B. Trzaskowski; *Organometallics* **2024**, 43, 2995–3001



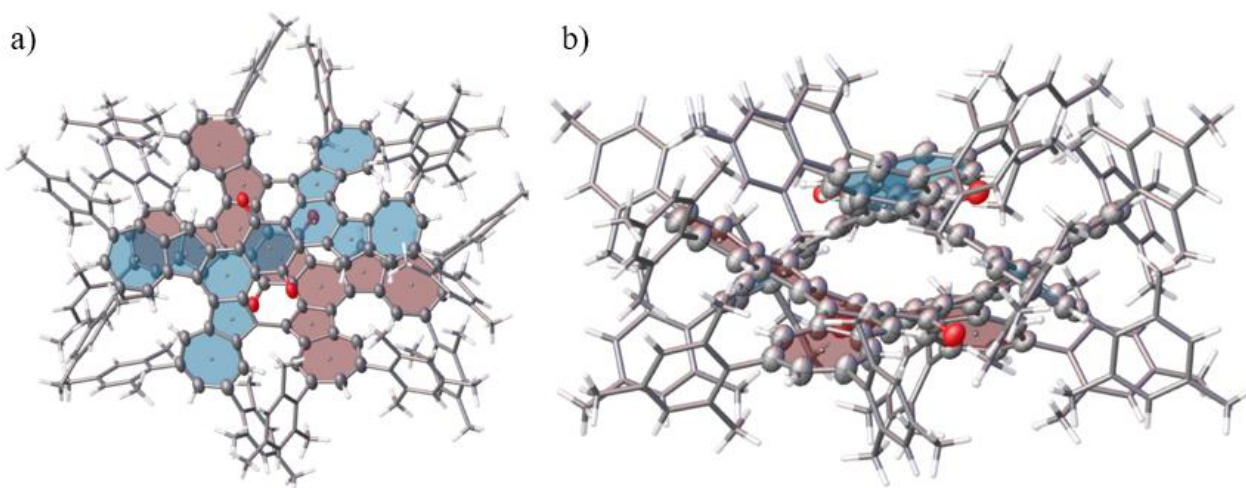
Synteza i właściwości helikalnego nanografenu zawierającego azulen

Maksymilian Borkowski, Bartłomiej Pigulski, Sławomir Szafert

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, 14 F. Joliot-Curie, 50-383 Wrocław

maksymilian.borkowski@uwr.edu.pl

Helikalne nanografeny to wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) o charakterystycznej niepłaskiej strukturze.¹ To czyni je idealnymi kandydatami na materiały funkcjonalne wykorzystujące nieliniowe zjawiska optyczne takie jak chiralnie indukowaną selektywność spinową² lub kołowo spolaryzowaną luminescencję.³ Chiralne materiały absorbujące lub emitujące bliską podczerwień znajdują swoje zastosowanie również w biomedycynie, dzięki wyższej penetracji tkanek w porównaniu do niechiralnych analogów.⁴ Jednak liczba przykładów helikalnych WWA pozostaje ograniczona i rzadko wykazują one absorpcję bliskiej podczerwieni sięgającą 1000 nm.⁵



Rys. 1. Struktura krystaliczna helikalnego WWA zawierającego osiem podjednostek azulenu a) widok z góry b) widok horyzontalny.

Prezentujemy syntezę helikalnego WWA zawierającego osiem podjednostek azulenu otrzymanego w wyniku wewnątrzcząsteczkowej reakcji Scholla, po której nastąpiła nieoczekiwana dimeryzacja. Badania spektroskopowe (UV-Vis-NIR) wykazały silnie przesuniętą absorpcję ku czerwieni przekraczającą 1300 nm. Próby miareczkowania wykryły również zdolność do kompleksowania jonów metali grupy pierwszej. Natomiast rentgenograficzna analiza strukturalna ujawniła lukę wielkości 3.2 Å pomiędzy płaszczyznami rdzeni. Oprócz tego zbadano możliwość tworzenia formy utlenionej przedstawionego WWA i ustalono jej trwałość w roztworze.

1. P. Izquierdo-Garcia, J. M. Fernandez-Garcia, I. Fernandez, J. Perles, N. Martin, J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 11864.
2. V. Kiran, S. P. Mathew, S. R. Cohen, I. Hernandez-Delgado, J. Lacour, R. Naaman, Adv. Mater. 2016, 28, 1957.
3. X. Y. Wang, X. C. Wang, A. Narita, M. Wagner, X. Y. Cao, X. Feng, K. Muller, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 12783.
4. K. Welsher, S. P. Sherlock, H. Dai, Proc. Natl. Acad. Sci. 2011, 108, 8943.
5. Y. Zhu, X. Guo, Y. Li, J. Wang, J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 5511.

Nowa klasa nierozpuszczalnych w wodzie AIE-aktywnych chemoreceptorów, opartych na szkielecie sumanenu, do wykrywania kationów metali w roztworach zawierających 95 % obj. wody

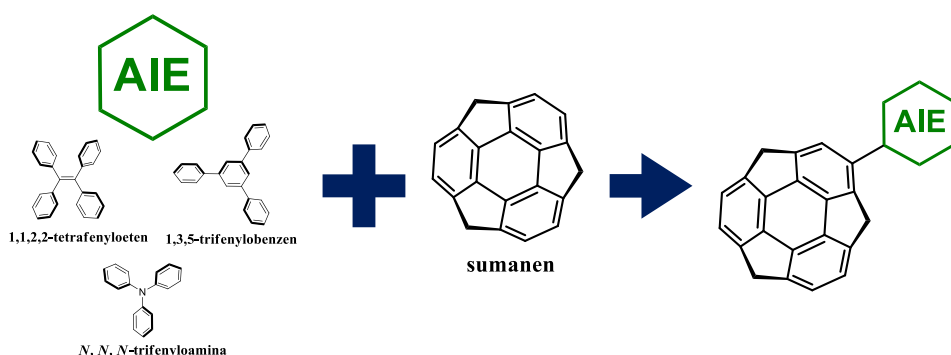
Jakub S. Cyniak,^a Hidehiro Sakurai,^{b,c} Artur Kasprzak^a

^a Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

^b Division of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita, 565-0871 Osaka, Japonia

^c Innovative Catalysis Science Division, Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives (ICS-OTRI), Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japonia
jakub.cyniak.dokt@pw.edu.pl

Efekt Emisji Indukowanej Agregacją (ang. *Aggregation-Induced Emission*, AIE), opisany po raz pierwszy w 2001 roku¹, zmienił postrzeganie projektowania materiałów emitujących światło². Ich unikalne właściwości emisyjne w stanie zagregowanym są bardzo pożądane ze względów aplikacyjnych, szczególnie interesujące są chemoreceptory wykorzystujące ten efekt. Sumanen, po raz pierwszy zsyntetyzowany w 2003 roku³, jest najmniejszym C₃-symetrycznym fragmentem fullerenu C₆₀. Jego unikalne właściwości wynikają z wygiętej w kształt misy struktury. W ostatnich latach pochodne sumanenu zostały z powodzeniem wykorzystane do wykrywania kationów metali⁴. Niestety, do procesu detekcji wymagają one czysto organicznych roztworów lub układów wodnych zawierających nie mniej niż 50 %obj. rozpuszczalnika organicznego. Zaprojektowanie łatwych w syntezie receptorów optycznych opartych na sumanenie, które mogą skutecznie rozpoznawać kationy metali w roztworach wodnych zawierających jedynie niewielką ilość rozpuszczalnika organicznego, stanowi ważne wyzwanie, któremu można sprostać dzięki AIE-aktywnym chemoreceptorom. W niniejszej prezentacji zaprezentowana zostanie synteza i zastosowanie nierozpuszczalnych w wodzie AIE-aktywnych chemoreceptorów, opartych na szkielecie sumanenu, do wykrywania kationów metali w próbkach zawierających 95% wody. Po raz pierwszy zostanie również zaprezentowane, że poprzez prostą modyfikację struktury receptora, możliwa jest drastyczna zmiana jego preferencji detekcyjnych z dużych kationów Cs⁺ na małe kationy Li⁺ przy jednoczesnym osiągnięciu doskonałych parametrów wyrażonych wartościami stałej Sterna-Volmera na poziomie od 10⁸ do 10¹⁰ M⁻¹.



SYNTEZA

BADANIE
EFEKTU AIE

BADANIA
RECEPTOROWE

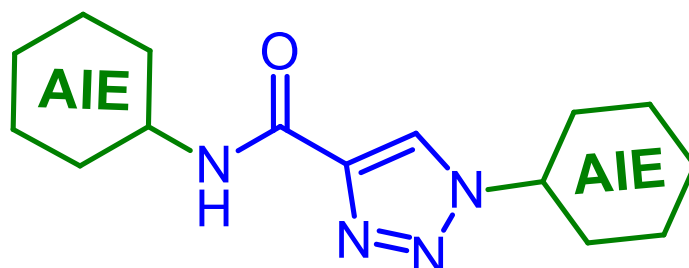
1. B. Z. Tang et al, *Chem. Commun.* **2001**, 18, 1740–1741
2. B. Z. Tang et al, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11718–11940
3. H. Sakurai et al, *Science*, **2003**, 301, 1878
4. A. Kasprzak, *Angew. Chem.*, **2024**, 136

Zielona synteza poliaromatycznych, multicentrowych receptorów molekularnych wykazujących efekt wzmocnienia emisji indukowanej agregacją (AIE)

Jakub S. Cyniak, Daria Szelaąg, Róża Sitek, Wojciech Wróblewski, Artur Kasprzak

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa,
jakub.cyniak.dokt@pw.edu.pl

Efekt emisji indukowanej agregacją (AIE), opisany po raz pierwszy w 2001 roku [1], znacząco zmienił postrzeganie projektowania materiałów emitujących światło [2]. Unikalne właściwości emitujące światło w stanie zagregowanym czynią te związki bardzo obiecującymi cząsteczkami z punktu widzenia nauk stosowanych. Szczególnie interesujące są chemoreceptory wykorzystujące efekt AIE. Mechanochemia, choć znana od czasów starożytnych [3], jest uważana za nowoczesne i atrakcyjne narzędzie syntetyczne. Pozwala ona na znaczne ograniczenie stosowania szkodliwych reagentów i zmniejszenie generowania odpadów. Mimo że synteza mechanochemiczna i projektowanie związków AIE-aktywnych są ważnymi dziedzinami chemii, doniesienia dotyczące połączenia tych koncepcji są niezwykle rzadkie [4]. W niniejszej prezentacji przedstawiona zostanie synteza serii nowych poliaromatycznych, multicentrowych receptorów molekularnych jonów przeprowadzona za pomocą klasycznej metody syntezy w roztworze jak również za pomocą mechanochemii. Omówione zostaną atrakcyjne właściwości optyczne zaprojektowanych związków związane z występowaniem efektu AIE oraz zależności między strukturą a właściwościami fotofizycznymi i receptorowymi. Zaprezentowane zostanie zastosowanie otrzymanych pochodnych do wykrywania anionów. Nie tylko jako efektywne i wszechstronne receptory optyczne ale także w nowatorskim zastosowaniu w metodzie elektrochemicznej (potencjometria).



synteza mechanochemiczna i w roztworze	badanie efektu AIE
badanie zależności struktura ↔ właściwości optyczne / receptorowe	zastosowanie do optycznej i elektrochemicznej detekcji anionów

Rys. 1. Graficzne podsumowanie wyników

Badania finansowane przez Politechnikę Warszawską w Ramach Grantu Dziekańskiego na Wydziale Chemicznym pt. „Zielona synteza poliaromatycznych, multicentrowych receptorów molekularnych jonów wykazujących efekt wzmocnienia emisji indukowanej agregacją (AIE)”

1. B. Z. Tang, et al., *Chem. Commun.* **2001**, 18, 1740–1741
2. B. Z. Tang, et al., *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11718–11940
3. L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7649
4. M. Banerjee, et al., *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 13911–13923.
5. Andersen, J.; J. Mack, *Green Chem.* **2018**, 20, 1435–1443.

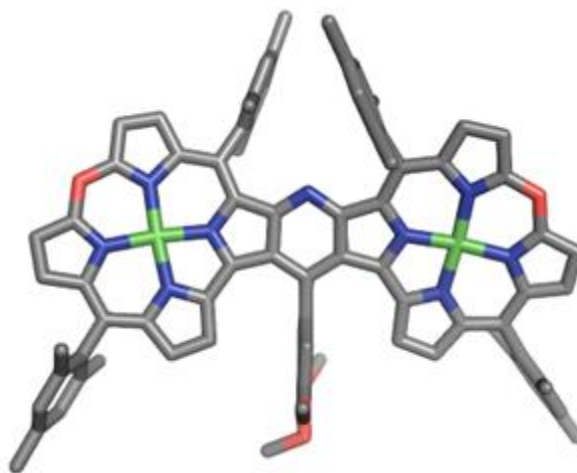
Bis(oksakorole) sprzężone pierścieniem pirydynowym – synteza, struktura i oddziaływania między podjednostkami w różnych stanach redoks

Aleksandra Gałązka,^a Michał J. Białek, Piotr J. Chmielewski^a

a Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, Wrocław, 50-383, Polska.

aleksandra.galazka@uwr.edu.pl

Porfirynoidy obejmują szeroki zakres struktur, w tym porfiryny, korole czy układy rozszerzone, których aromatyczność, jej brak lub antyaromatyczność można modulować poprzez modyfikacje strukturalne czy redoksove. Łączenie jednostek porfirynoidowych stanowi strategię modulacji właściwości porfirynoidów.¹⁻³ Układy sprzężone wykazują silne interakcje elektronowe między podjednostkami, co wpływa na ich właściwości spektroskopowe i redoksove. W ciągu ostatnich dwóch dekad badania nad sprzężonymi oligomerami porfirynoidowymi przyciągnęły znaczną uwagę ze względu na obiecujące zastosowania tych materiałów w organicznych materiałach półprzewodnikowych, barwnikach pochłaniających bliską podczerwień (NIR), przewodach molekularnych i nieliniowych materiałach optycznych.⁴⁻⁶ W tych badaniach zaprezentowana zostanie synteza aromatycznego oksakorolu na drodze oksydatywnej ekspansji pierścienia antyaromatycznego norkorolu. Tak otrzymany układ został następnie rozszerzony na drodze cyklizacji typu Hantzsch do nowych dimerów bis(oksakorolu) sprzężonych pierścieniem pirydynowym. Szczególna uwaga została poświęcona ich właściwościom redoksowym. Przedstawiona zostanie analiza stanów elektronowych produktów redukcji i utleniania na podstawie danych z ESR, UV-Vis-NIR oraz NMR, wspartych obliczeniami teoretycznymi.



Rys. 1. Struktura jednego z otrzymanych dimerów bis(oksakorolu).

1. S. Cho, J. M. Lim, S. Hiroto, P. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6412.
2. Z. Chen, J.-R. Deng, S. Hou, X. Bian, J. L. Swett, Q. Wu, J. Baugh, L. Bogani, G. A. Briggs, J. A. Mol, C. J. Lambert, H. L. Anderson, J. O. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 15265.
3. B. Liu, X. Li, M. Stępień, P. J. Chmielewski, *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 7790.
4. T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 943–969.
5. X. Li, Y. Meng, P. Yi, M. Stępień, P. J. Chmielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 10810.
6. K. Wang, S. Ito, S. Ren, D. Shimizu, N. Fukui, R. Kishi, Q. Liu, A. Osuka, J. Song, H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 63, e202401233-1-7.

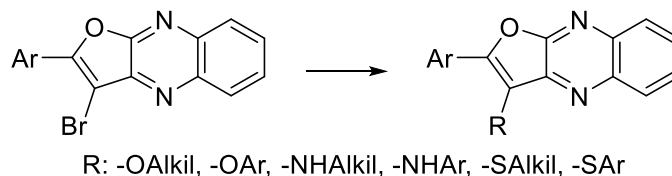
Reaktywność 2-arylofuro[2,3-*b*]chinoksalin – synteza 2-arylo-3-alkilo/arylosulfanylofuro[2,3-*b*]chinoksalin i ich właściwości fluorescencyjne.

Piotr Goszczycki, Kamil Banasiuk, Magdalena Zakrocka, Patrycja Jagielska

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Gronostajowa 2, 34-387 Kraków.
piotr.goszczycki@uj.edu.pl

Aromatyczne związki heterocykliczne znajdują zastosowanie w bardzo wielu gałęziach nauki i przemysłu. Pochodne 2-arylofuro[2,3-*b*]chinoksaliny, należące do tej grupy związków, badane są ostatnimi laty pod kątem ich właściwości biologicznych oraz luminescencyjnych^{1,2}. W związku z tym metody syntezy pochodnych 2-arylofuro[2,3-*b*]chinoksaliny oraz ich reaktywność stanowią bardzo istotny punkt na drodze do poznania i zbadania ich właściwości.

Celem przedstawionych tu badań była synteza pochodnych furochinoksaliny a w szczególności 2-arylo-3-bromofuro[2,3-*b*]chinoksaliny. Związki te stanowiły punkt wyjścia do przeprowadzenia prób klasycznej substytucji bromu odpowiednim nukleofilem lub katalizowanych metalami przejściowymi reakcji sprzęgania (np. Buchwalda-Hartwiga czy Ullmanna), które miały prowadzić do uzyskania eterów, amin lub tioeterów (Rys. 1.).



Rys. 1. Schemat przedstawiający pochodne 2-arylo-3-bromofuro[2,3-*b*]chinoksaliny oraz produkty, które planowano otrzymać w wyniku substytucji nukleofilowej lub sprzęgania.

Przeprowadzone próby wykazały, że badane bromopochodne nie ulegają klasycznej substytucji nukleofilowej w warunkach zasadowych. Katalizowane palladem i miedzią reakcje sprzęgania przeprowadzane dla nukleofili tlenowych (alkohole i fenole) oraz azotowych (aminy alifatyczne i aromatyczne) zakończyły się niepowodzeniem w testowanych warunkach. W przypadku nukleofili siarkowych, w obecności katalitycznych ilości CuI i nadmiaru metalicznej miedzi obserwowane są produkty podstawienia. Warunki te pozwoliły więc wydzielić i zbadać właściwości fluorescencyjne pochodnych 2-arylofuro[2,3-*b*]chinoksaliny zawierające ugrupowanie tioeterowe w pozycji 3 układu heterocyklicznego.

Podziękowanie: Badania były prowadzone przy użyciu aparatury badawczej współfinansowanej przez Unię Europejską w ramach projektu „Atomin 2.0” grant nr. POIR.04.02.00-00-D001/20.

1. A. Nakhi, M. S. Rahman, G. P. K. Seerapu, R. K. Banote, K. L. Kumar, P. Kulkarni, D. Haldar, M. Pal, Org. Biomol. Chem. 2013, 11, 4930–4934.
2. CM. Wu, YX. Li, Z. Yu, MT. Luo, D. Wang, XY. Wang, H. Ma, Chem. Phys. Lett. 2022, 795, 139529.

Nowa mechanochemiczna metoda syntezy pochodnych 1,2,4-oksadiazoli

Agata Grobelna, Mikołaj Walter, Karol Biernacki, Janusz Rachoń, Dariusz Witt,
Sebastian Demkowicz

*Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gabriela Narutowicza 11/12,
Gdańsk 80-233, Polska.*

agata.grobelna@pg.edu.pl

1,2,4-oksadiazole to związki heterocykliczne charakteryzujące się pięcioczłonowym pierścieniem zawierającym jeden atom tlenu i dwa atomy azotu. Związki te zostały zsyntezowane po raz pierwszy pod koniec XIX wieku przez Tiemanna i Krugera w wyniku reakcji nitryli i tlenków nitryli¹. Pomimo wczesnego odkrycia, właściwości farmaceutyczne związków zawierających pierścień 1,2,4-oksadiazolu przez długi czas pozostawały niebadane. Zainteresowanie nimi wzrosło w latach 60. XX wieku, po wprowadzeniu na rynek oksolaminy, leku stosowanego w leczeniu przewlekłego kaszlu². Od tego momentu prowadzone są badania nad rozwojem leków zawierających pierścień 1,2,4-oksadiazolu, które wykazują właściwości przeciwwirusowe, przeciwbakteryjne, przeciwpasożytnicze i inne³. Dodatkowo, 1,2,4-oksadiazole stanowią cenne bioizostery estrów i amidów, poprawiając stabilność oraz właściwości farmakokinetyczne cząsteczek ze względu na swoją strukturę oraz zwiększoną lipofilowość⁴.

Na przestrzeni lat opracowano liczne metody pozwalające na otrzymywanie pochodnych 1,2,4-oksadiazolu. Na szczególną uwagę zasługują dwa główne szlaki syntezy: pierwszy opiera się na reakcji 1,3-dipolarnej addycji nitryli i tlenków nitryli, natomiast drugi polega na heterocyklizacji amidoksymów z aktywowanymi kwasami karboksylowymi lub ich pochodnymi.

Aby sprostać rosnącemu zapotrzebowaniu na pochodne 1,2,4-oksadiazolu konieczne jest opracowanie metod charakteryzujących się wyższą efektywnością, wydajnością oraz energooszczędnością. Mechanochemia stanowi obiecującą technikę, która spełnia te wymagania będąc jednocześnie zgodną z zasadami zielonej chemii. Eliminacja konieczności stosowania rozpuszczalników znacząco ogranicza negatywny wpływ na środowisko, który wiąże się z tradycyjnymi metodami syntezy. Co więcej, wykazano, że metody mechanochemiczne przyczyniają się do zwiększenia szybkości reakcji oraz poprawy ich wydajności⁵. Wśród technik mechanochemicznych wyróżnić można mielenie kulowe w młynie vibracyjnym, które uznawane jest za szczególnie energooszczędne, w porównaniu do innych niestandardowych technik, takich jak synteza z użyciem mikrofal bądź ultradźwięków⁶. W ramach przeprowadzonych badań zastosowano mielenie kulowe w młynie vibracyjnym do syntezy 16 pochodnych zawierających pierścień 1,2,4-oksadiazolu przy użyciu amidoksymów w połączeniu z trzema grupami reagentów: aktywowanymi kwasami karboksylowymi, chlorkami kwasowymi oraz estrami. Optymalizacja tych metod syntezy doprowadziła do znacznego skrócenia czasu reakcji oraz zwiększenia wydajności, oferując ekologiczną alternatywę dla otrzymywania 1,2,4-oksadiazoli i ich pochodnych.

Podziękowanie: Niniejsza praca została sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki (NCN, Polska) w ramach grantu nr UMO-2020/37/N/NZ7/02535 oraz programu Radium – learning through research programs w ramach grantu nr 4/1/2023/IDUB/III.1a/Ra.

¹ F. Tiemann, P. Kruger, Chem. Ber. 1884, 17, 1685-1698

² B. Silvestrini, Minerva Medica, 1960, 51, 4091-4094

³ A. Pace, S. Buscemi, A. Piccionello, I. Pibiri, Advances in Heterocyclic Chemistry, 2015, 116, 85-136

⁴ S. Borg, R.C. Volling, M. Labarre, K. Payza, L. Terenius, K. Luthman, J. Med. Chem., 1999, 42, 4331-4342

⁵ M. Juribašić, K. Užarević, D. Gracin, M. Ćurić, Chemical Communications, 2014, 50, 10287-10290

⁶ D. Tan, L. Loots, T. Frišić, Chemical Communications, 2016, 52, 7760-7781

Nowe *N*-heterocykliczne karbeny w syntezie dinuklearnych kompleksów złota(I). Synteza, charakterystyka strukturalna i właściwości katalityczne

Katarzyna Halikowska-Tarasek^a, Wioletta Ochędzan-Siodłak^a, Błażej Dziuk^b, Roman Szostak^c,
Michał Szostak^d, Elwira Bisz^a

^a Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii i Farmacji, ul. Oleska 48, 45-052 Opole

^b Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, ul. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław

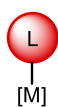
^c Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

^d Uniwersytet Rutgersa, Wydział Chemii, 73 Warren Street, Newark, NJ 07102, USA
katarzyna.halikowska-tarasek@uni.opole.pl

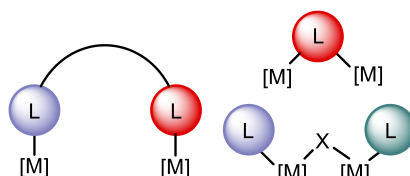
N-heterocykliczne karbeny (NHC) należą do jednych z najważniejszych prekursorów ligandów wykorzystywanych we współczesnej chemii nieorganicznej i organometalicznej. Dotychczasowe badania koncentrowały się głównie na związkach NHC tworzących kompleksy mononuklearne, jednak w ostatnich latach grupa ta została rozszerzona o nowe układy typu diNHC, zdolne do koordynacji dwóch centrów metalicznych (Rys. 1).^{1,2,3}

W niniejszej pracy przedstawiono syntezę sterycznie rozbudowanych *N*-heterocyklicznych karbenów opartych na strukturze IPr* ((2,6-bis(difenylometyl)-4-metylofenyl)imidazol-2-yliden), tworzących dinuklearne związki koordynacyjne. Cechą charakterystyczną tych układów jest obecność mostka (*ang.* linkera) łączącego dwa centra karbenowe oraz zróżnicowane właściwości steryczne i elektronowe, wynikające z obecności aromatycznych podstawników przy atomach azotu. Zaprojektowane prekursory ligandów tworzą wyjątkowo zróżnicowane środowisko steryczne wokół centrów metalicznych. Otrzymane z ich udziałem kompleksy złota(I) zostały przebadane w katalitycznych reakcjach takich jak hydratacja alkinów i karboksylacyjna cyklizacja amin, wykazując wyższą aktywność katalityczną w porównaniu z ich mononuklearnymi odpowiednikami.⁴

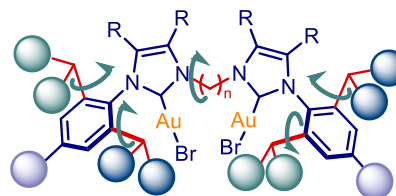
A) Kompleksy mononuklearne



B) Kompleksy dinuklearne



C) Niniejsza praca



Rys. 1. Graficzne przedstawienie (A) kompleksów mononuklearnych, (B) kompleksów dinuklearnych oraz (C) dinuklearnych kompleksów złota(I) omawianych w niniejszej pracy.

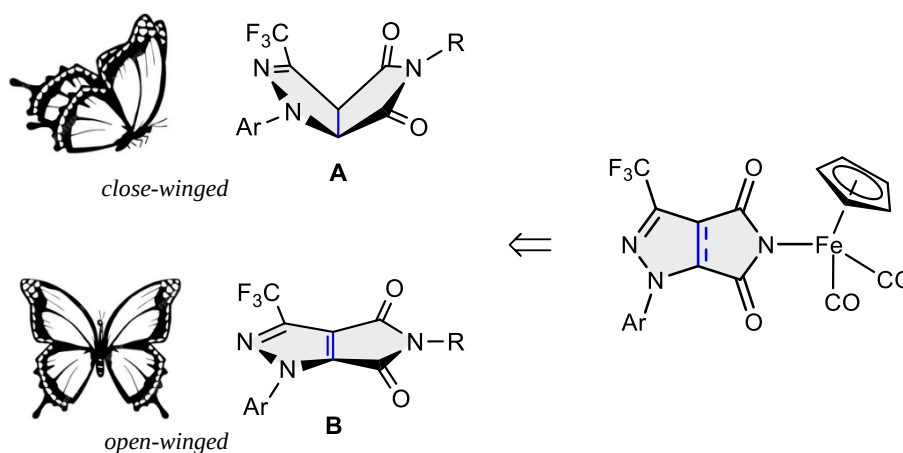
Ze względu na rosnące znaczenie karbenów *N*-heterocyklicznych – zwłaszcza tych tworzących multimetaliczne kompleksy - w różnych dziedzinach chemii, omawiana klasa prekursorów ligandów może wnieść wartościowy wkład w dalszy rozwój chemii nieorganicznej i organometalicznej.

Podziękowanie: Narodowe Centrum Nauki (Grant nr 2019/35/D/ST4/00806).

1. A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 361
2. W. A. Herrmann, M. Alison, J. Fischer, C. Kocher, G. R. J. Artus, Angew. Chem. Int. Ed. 1995, 34, 2371
3. M. G. Gardiner, C. C. Ho, Coord. Chem. Rev. 2018, 375, 373
4. K. Halikowska-Tarasek, W. Ochędzan-Siodłak, B. Dziuk, R. Szostak, M. Szostak, E. Bisz, Inorg. Chem. 2025, 64, 7851

**Metody mechano- i fotochemiczne w syntezie fluorowanych hybryd
metaloorganicznych pochodnych pirolo[3,2-c]pirazolu**Szymon Jarzyński,¹ Greta Utecht-Jarzyńska,² Bogna Rudolf,¹ Marcin Jasiński*²¹Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej, ul. Tamka 12, 91-403 Łódź²Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej, ul. Tamka 12, 91-403 Łódź
szymon.jarzynski@chemia.uni.lodz.pl

Fluorowane heterocykle azotowe pełnią istotną rolę we współczesnej farmakologii, agrochemii oraz chemii zaawansowanych materiałów funkcjonalnych, przy czym szczególne miejsce w tej grupie zajmują pochodne CF₃-pirazolu [1], dostępne m.in. w oparciu o metody opracowane w naszym Zespole wykorzystujące fluorowane nitryloiminy [2]. W ostatnim czasie zwróciliśmy uwagę na hybrydy metaloorganiczne zbudowane na fluorometylowanym rdzeniu 1*H*-pirolo[3,2-*c*]pirazolo-4,6-dionu, łączące cechy strukturalne kilku klas bioaktywnych związków organicznych tj. 1,4-diarylo-3-trifluorometylopirazoli z tzw. grupy koksylów (ang. *coxibs*; znanych inhibitorów COX-2), pirolopirazoli wykazujących właściwości przeciwzapalne i przeciwnowotworowe oraz redox-aktywnych metalocenów. Na potrzeby badań zależności *struktura – właściwości biologiczne* w funkcji cech strukturalnych oraz elektronowych, kontrolowanych rodzajem podstawników i grup funkcyjnych (R/Ar), opracowaliśmy ogólne mechanochemiczne i fotochemiczne metody syntezy układów o geometrii zgięto-rdzeniowej (**A**; *close-winged*) i wypłaszczonej (**B**; *open-winged*) [3]; wstępne rezultaty prac przedstawione zostaną w komunikacie.



Rysunek 1. Ogólne struktury zaprojektowanych kompleksów.

Podziękowanie: Badania sfinansowano w ramach grantu IDUB grant no. 19/IGB/2024.[1] P. K. Mykhailiuk, *Chem. Rev.* **2021**, 121, 1670–1715.[2] (a) A. Kowalczyk, et al., *Org. Lett.* **2022**, 24, 2499; (b) K. Świątek, et al., *Org. Lett.* **2023**, 25, 4462; (c) K. Świątek, et al., *RSC Adv.* **2025**, 15, 9225.[3] G. Utecht-Jarzyńska, S. Jarzyński, M. Jasiński, *RSC Mechanochem.* **2025**, 2, 79–82.

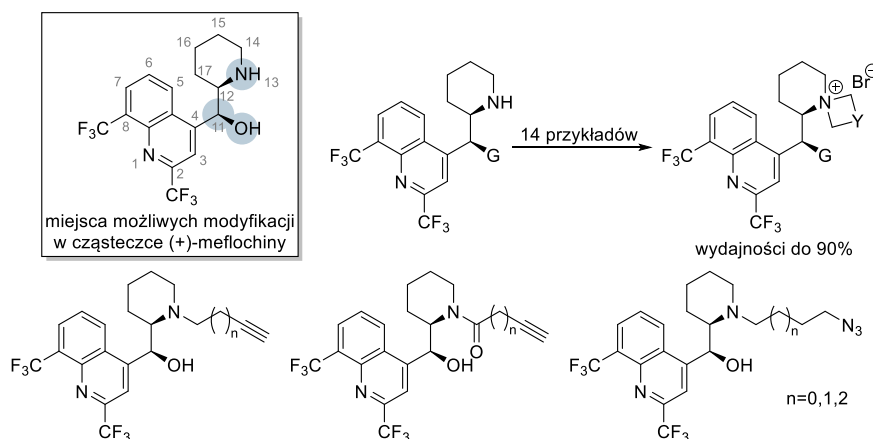
Modyfikacje drugorzędowego atomu azotu w cząsteczce meflochiny

Michalina Jaszczak, Przemysław Boratyński

Katedra Chemii Organicznej i Medycznej Politechnika Wrocławska, michalina.jaszczak@pwr.edu.pl

Meflochina jest analogiem chininy^[1] i wykazuje wysoką skuteczność jako lek przeciwmalaryczny. Pojawiają się doniesienia o innych aktywnościach biologicznych. Obecne badania prowadzone na Politechnice Wrocławskiej pokazują potencjał wykorzystania meflochiny, chiralnego związku 1,2-difunkcyjnego jako rusztowania nowych katalizatorów w reakcjach asymetrycznych.^[2] Idea ta jest podsztyta podobieństwem do współczesnych katalizatorów otrzymywanych z alkaloidów drzewa chinowego, jednak cząsteczka meflochiny wydaje się oferować niedostępne wcześniej sposoby modyfikacji.

W literaturze opisano niewiele pochodnych meflochiny zmodyfikowanych przy piperydynowym atomie azotu. Prezentowane badania ukazują serię nowych *N*-alkilowanych i *N,N*-dialkilowanych pochodnych meflochiny, w tym pochodne zawierające ugrupowania amidu kwasu kwadratowego jako sposób na modulowanie ich aktywności w reakcjach asymetrycznych.



Rys. 1. Przykłady modyfikacji cząsteczki meflochiny

Czwartorzędowe sole amoniowe utworzone w oparciu o szkielet cząsteczki meflochiny wykazały aktywność przeciwbakteryjną wobec gronkowców. Szczególnie skuteczna okazała się sól zawierająca spirocykliczny pierścień izoindolinowy. Trwają badania mające na celu porównanie skuteczności różnych izomerów.

Dotychczas podjęto próby wprowadzenia grup acylowych i alkilowych do cząsteczki meflochiny. Grupy te zakończone są atomami węgla połączonymi wiązaniem potrójnym, co otwiera możliwość wykorzystania otrzymanych cząsteczek w metodach chemii typu *click*.

Podziękowanie: Projekt o numerze rejestracyjnym 2018/30/E/ST5/00242 został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki.

1. D. Kucharski, M. Jaszczak, P. Boratyński, *Molecules*, 27, 2022, 3, 1003

2. D. Kucharski, R. Suchanek, R. Kowalczyk, P. Boratyński, *J. Org. Chem.* 89, 2024, 1, 111-123

Synteza nowej grupy pochodnych 1,4-dihydropirydyny zawierających element strukturalny pochodzenia monosacharydowego

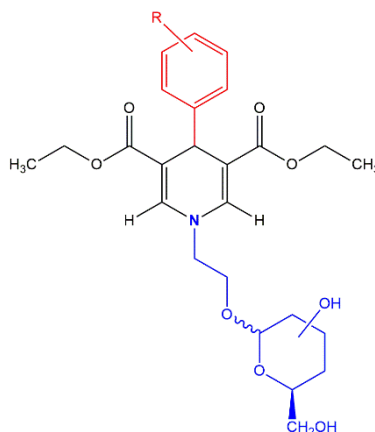
Marta Kalińska, Beata Liberek, Adam Prahl, Andrzej Nowacki

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk.

e-mail: marta.kalinska@phdstud.ug.edu.pl

Związki heterocykliczne, a w szczególności pochodne 1,4-dihydropirydyny (1,4-DHP), stanowią istotną grupę cząsteczek stanowią istotną grupę struktur o ugruntowanej pozycji w projektowaniu związków bioaktywnych. Te sześcioczłonowe struktury zawierające atom azotu od dawna znajdują zastosowanie w leczeniu chorób układu sercowo-naczyniowego, głównie dzięki zdolności do blokowania kanałów wapniowych. Oprócz działania przeciwnadciśnieniowego 1,4-DHP wykazują również właściwości przeciwtłeniające, przeciwnowotworowe, neuroprotektoryjne, przeciwbakteryjne i przeciwrzybicze.

Pomimo obiecujących właściwości farmakologicznych niektórych pochodnych, ich szersze zastosowanie kliniczne ograniczają niska rozpuszczalność w wodzie, ograniczona selektywność oraz działania niepożądane. W celu przezwyciężenia tych barier, obecne strategie koncentrują się na modyfikacjach strukturalnych mających na celu poprawę parametrów farmakokinetycznych i biokompatybilności.



Rys. 1. Struktura glikozylowanej 1,4-dihydropirydyny

W niniejszej pracy opisano syntezę nowych pochodnych 1,4-DHP sprzężonych z jednostkami cukrowymi, mającą na celu poprawę ich właściwości fizykochemicznych i biologicznych. Proces obejmował reakcję wieloskładnikową prowadzącą do utworzenia szkieletu 1,4-DHP, a następnie reakcję *N*-alkilowania z pochodnymi monosacharydów w celu wprowadzenia hydrofilowych fragmentów cukrowych. Zaprezentowane podejście syntetyczne stanowi uniwersalną platformę dla dalszych badań nad pochodnymi 1,4-DHP modyfikowanymi cukrowo z potencjalnym zastosowaniem terapeutycznym.

1. H. Narita, L. Catti, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 12791–12795
2. G. Huang, H. Wang, X. Zhao, C. Wang, J. Zhang, D. Yao, C. Li, *Bioorg. Med. Chem.* 2025, 118, 118040
3. Q. Fan, G. Wu, Y. Chen, Y. He, L. Zhu, H. Ren, H. Lin, *J. Mol. Struct.* 2021, 1232, 130057

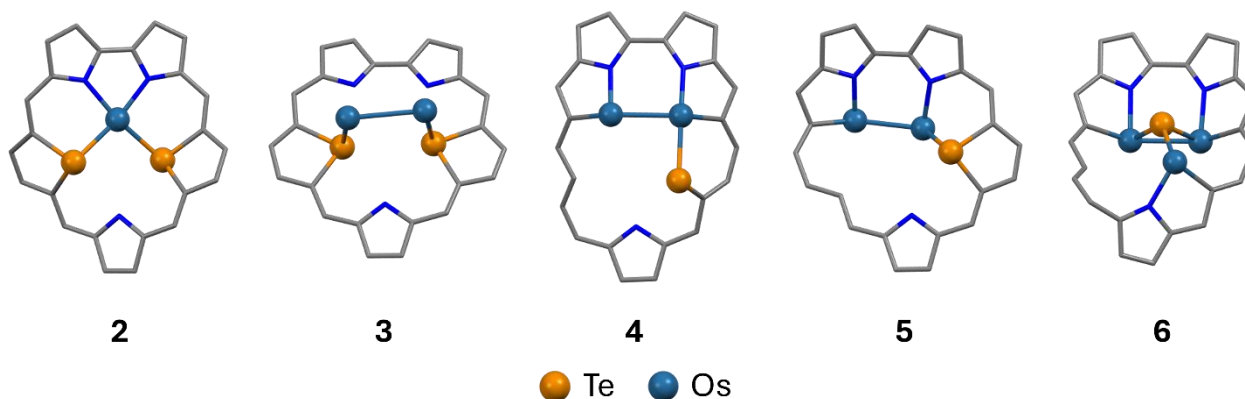
Telluraporfirynoidy i osm: od związków koordynacyjnych po wielordzeniowe związki metaloorganiczne o zróżnicowanej geometrii

Dominika Kasperek, Ewa Pacholska-Dudziak

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
dominika.kasperek@uwr.edu.pl

Porfiryra stanowi doskonały ligand, zwykle czterodonorowy, zdolny do wiązania niemal wszystkich jonów metali. W klasycznym kompleksie porfiryrowym, czyli metaloporfirynie, jon metalu związany jest we wnęce koordynacyjnej, nierzadko także z ligandami aksjalnymi. Taki standardowy sposób wiązania metalu jest możliwy dla wielu heteroporfiryn, czyli porfiryń, w których atom lub atomy azotu rdzenia koordynacyjnego są zastąpione innymi atomami donorowymi. Całkowicie nowym sposobem wiązania metali w porfiryinach jest tworzenie *metalaporfiryń* – formalnie podgrupy heteroporfiryń, w którym jon metalu nie koordynuje atomu donorowego, lecz go zastępuje, tworząc wiązanie metal-węgiel. W takich metaloorganicznych porfiryroidach pierścień pirolowy jest zastępowany pierścieniem metalacyklopentadienowym. Dotychczas uzyskane metalaporfiryny powstawały przez zastąpienie atomu (lub atomów) telluru w 21,23-ditelluraporfirynie jonami Pd^{II} , Pt^{II} , Pt^{IV} lub Rh^{III} [1–4]. Metalacja rozszerzonego telluraporfiryroidu, złożonego z czterech podjednostek pirolowych i czterech tellurofenowych, tetratelluraoktafiryny, karbonylkim rutenu $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ doprowadziło do powstania metaloorganicznego związku dirutenowego z dwiema jednostkami 1-rutena-2-tellura-cykloheksadienowymi [5].

Zaprezentowane zostaną wyniki badań, w których sprawdzano, czy 26,28-ditellurapentaafiryna(1.1.1.1.0) **1**, zwana ditelluraszafiryną, składająca się z trzech podjednostek pirolowych i dwóch tellurofenowych, może stanowić odpowiednią platformę do tworzenia *rozszerzonych metalaporfiryń*. W tym celu przeprowadzono reakcje związku **1** z karbonylkim osmu $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$. W zależności od warunków reakcji uzyskano związki koordynacyjne ditelluraszafiryny **1** z jednym lub dwoma jonami osmu(II) **2** i **3**. W wyniku reakcji dochodziło także do usunięcia jednego lub dwóch atomów telluru ze szkieletu makrocyklu, prowadząc do powstania osmoorganicznych hybryd annuleno-porfiryroidowych **4**, **5** i **6**, wykazujących różnorodne geometrie szkieletów makrocyklicznych.



Rys. 1. Struktury molekularne (**2,3,5,6**) i model DFT (**4**) związków osmu(II) z rozszerzonymi porfiryroidami. Atomy wodoru, dodatkowe ligandy oraz podstawniki peryferyjne nie zostały pokazane.

- [1] E. Pacholska-Dudziak, M. Szczepaniak, A. Książek L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 8902.
- [2] E. Pacholska-Dudziak, G. Vetter, A. Góratowska, A. Białońska, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2020**, 16011.
- [3] G. Vetter, A. Białońska, P. Krzyszowska, S. Koniarz, E. Pacholska-Dudziak, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28.
- [4] G. Vetter, A. Białońska, A. Jezierska, J. J. Panek, E. Pacholska-Dudziak, *Chem. Commun.* **2023**, 6841.
- [5] P. Krzyszowska, E. Ganczar, P. J. Chmielewski, E. Pacholska-Dudziak, *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 21788-21800.

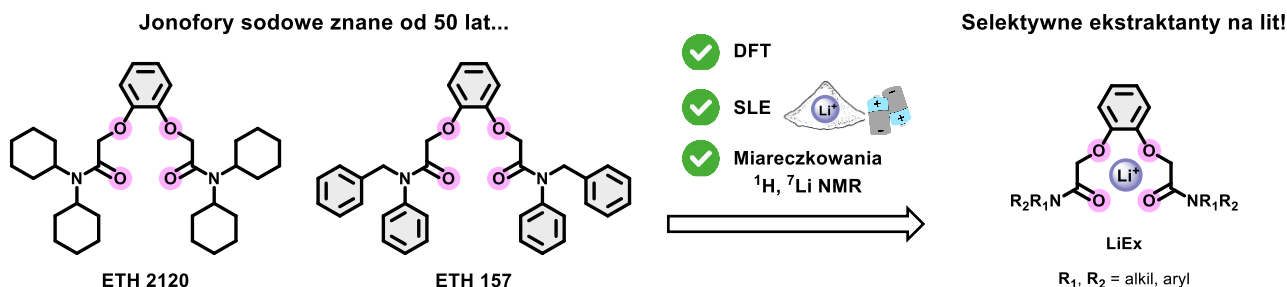
Znane ligandy, nowe zastosowanie-jonofory sodowe jako selektywne związki do wiązania soli litu

Aleksandra Kazimierczak^{a,b}, Jakub Narodowicz^a, Małgorzata Grela^a, Kajetan Dąbrowa^a

^aInstytut Chemii Organicznej PAN, ^bWydział Chemii UW

aleksandra.kazimierczak@icho.edu.pl

Zapotrzebowanie na lit gwałtownie rośnie w związku z jego szerokim zastosowaniem w bateriach litowo-jonowych, co tworzy presję na opracowanie wydajnych metod jego pozyskiwania i odzyskiwania.^{1,2} Występujący w towarzystwie dużych ilości sodu i potasu, lit jest trudny do selektywnego wyodrębnienia przy użyciu konwencjonalnych technik separacyjnych. W odpowiedzi na te wyzwania rośnie zainteresowanie selektywnymi ekstraktantami molekularnymi, które umożliwiają precyzyjne wychwytywanie jonów litu zarówno z pierwotnych źródeł, takich jak solanki i rudy, jak i ze źródeł wtórnych, przede wszystkim ze zużytych baterii litowo-jonowych. Takie podejście może znacząco zwiększyć efektywność separacji litu i znaleźć zastosowanie w nowoczesnych technologiach jego odzysku.



Na podstawie obliczeń metodą DFT wykazano, że znane Jonofory Sodowe II (ETH 157) oraz III (ETH 2120), stosowane od blisko 50 lat w elektrodach selektywnych na jony sodu,³ mogą w istocie wykazywać selektywność wobec jonów litu. Zsyntezowano szereg analogów tych jonoforów, które następnie gruntownie przebadano eksperymentalnie. Przeprowadzono badania ekstrakcyjne typu ciało stałe–ciecz (SLE), monitorowane za pomocą spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (¹H NMR i ⁷Li NMR), które potwierdziły zdolność otrzymanych związków do efektywnej i selektywnej ekstrakcji soli litu zarówno z mieszanin odwzorowujących skład naturalnych złóż, jak i z materiału pochodzącego ze wstępnie przetworzonych zużytych ogniw litowo-jonowych. Dodatkowo, miareczkowania ¹H i ⁷Li NMR pozwoliły wyznaczyć siłę wiązania kationów przez badane receptory, jednoznacznie potwierdzając ich preferencyjne oddziaływanie z jonami litu.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez NCN, grant OPUS 2022/47/B/ST5/01787.

1. Amato, A.; Becci, A.; Villen-Guzman, M.; Vereda-Alonso, C.; Beolchini, F. Challenges for Sustainable Lithium Supply: A Critical Review. *J. Cleaner Prod.* **2021**, 300, 126917.
2. Goodenough, J. B.; Park, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1167–1176.
3. Ammann, D.; Bissig, R.; Guggi, M.; Pretsch, E.; Simon, W.; Borowitz, I. J.; Weiss, L., Preparation of Neutral Ionophores for Alkali and Alkaline-Earth Metal Cations and Their Application in Ion-Selective Membrane Electrodes. *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 1535-1548.

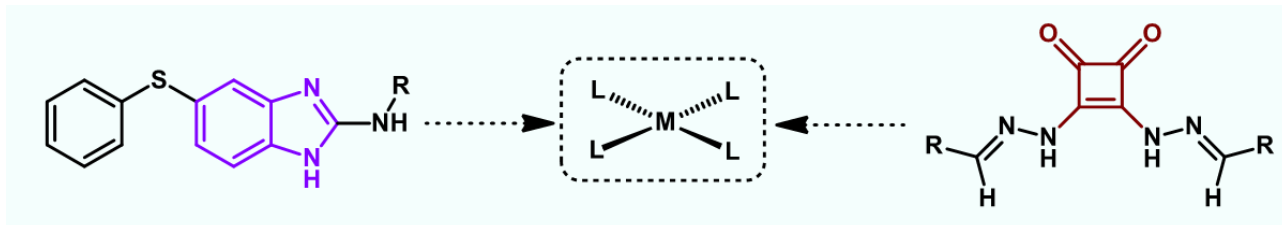
Synteza oraz charakterystyka pochodnych benzimidazolu i kwasu kwadratowego jako potencjalnych ligandów zdolnych do tworzenia kompleksów z jonami metali przejściowych o potencjalnej aktywności przeciwnowotworowej i antybakteryjnej

Beata Kolesińska, Mateusz Wilgocki, Anna Gajda

Instytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Zeromskiego 116, 90-924 Łódź

beata.kolesinska@p.lodz.pl

Benzimidazole to klasa związków organicznych zdolnych do tworzenia stabilnych kompleksów z jonami metali, co może zwiększać ich aktywność biologiczną. Jednym z interesujących przedstawicieli tej grupy jest fenbendazol – związek stosowany pierwotnie jako lek przeciw pasożytniczy w weterynarii. Obecnie zyskuje uwagę jako potencjalny środek przeciwnowotworowy, wykazując działanie m.in. przez destabilizację mikrotubul i wpływ na metabolizm komórek rakowych [1]. Związki organiczne oparte na czterocząłowym pierścieniu kwasu kwadratowego, charakteryzująca się wyjątkową zdolnością do tworzenia kompleksów supramolekularnych dzięki silnym i kierunkowym wiązanom wodorowym oraz sztywnej, płaskiej strukturze [2]. Dzięki zdolności do tworzenia silnych wiązań wodorowych oraz kompleksów z anionami, pochodne te znajdują zastosowanie jako ligandy w chemii koordynacyjnej oraz jako elementy konstrukcyjne w projektowaniu materiałów funkcjonalnych, takich jak receptory molekularne, czujniki chemiczne czy materiały do transportu anionów [3]. Pochodne kwasu kwadratowego mogą pełnić rolę grup izosterycznych, zastępując m.in. Kwasy karboksylowe, amidy i estry przy zachowaniu podobnych właściwości przestrzennych. Umożliwia to modyfikację stabilności, biodostępności i profilu biologicznego cząsteczek, zwłaszcza w chemii leków [4].



Rys. 1. Struktura pochodnych benzimidazolu i kwasu kwadratowego jako potencjalnych ligandów zdolnych do tworzenia kompleksów z jonami metali przejściowych.

W ramach przeprowadzonych badań otrzymano i scharakteryzowano pulę pochodnych benzimidazolu i kwasu kwadratowego jako potencjalnych ligandów zdolnych do tworzenia kompleksów z jonami metali przejściowych (Cu(II), Fe(II), Zn(II)). Ze względu na obecność donorowych atomów azotu i tlenu, związki te mogą wykazywać wysoką zdolność do koordynacji, co w połączeniu z ich udokumentowaną aktywnością biologiczną (przeciwnowotworową, przeciwbakteryjną, antymalaryczną) czyni je obiecującymi kandydatami do zastosowań w projektowaniu nowych leków oraz materiałów funkcjonalnych.

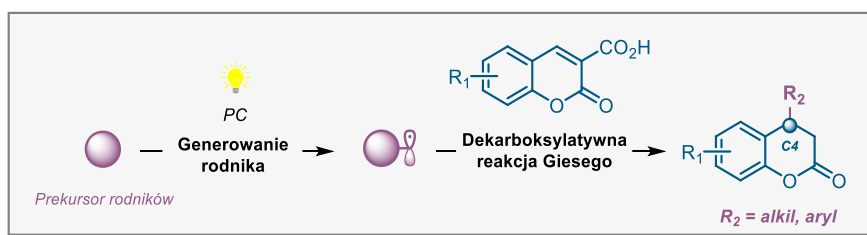
1. Duan Q, i in., *Anticancer Res.* 2013, 33, 355-362.
2. Storer R. I., i in., *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 2330-2346.
3. Kumaravel G., i in., *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* 2017, 70, 184-194.
4. Agnew-Francis, K. A., i in., *Chemical Reviews*, 2020, 120, 11616-11650.

Indukowana światłem widzialnym synteza podstawionych chromanonów

Ewelina Kowalska^a, Marek Moczulski^a, Benedetta Carli^b, Jose Aleman^{b,c}, Leyre Marzo^{b,c}
& Anna Albrecht^d

^aInstitut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, Łódź 90-924, Polska, ^bWydział Chemii Organicznej, Módulo 1, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madryt, Hiszpania, ^cInstituto de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madryt, Hiszpania, ^dInstitut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, ewelina.kowalska@p.lodz.pl

Kataliza fotoredoks wykorzystująca światło widzialne umożliwia szybką oraz wydajną syntezę zarówno prostych związków organicznych, jak i takich o złożonym szkielecie węglowym.¹ Rozwój reakcji fotokatalitycznych indukowanych światłem widzialnym jest ekonomicznie uzasadniony, a metodologia ta stanowi bezpieczne i łatwo dostępne narzędzie syntetyczne przyjazne dla środowiska – wolne rodniki są tworzone w sposób kontrolowany, w łagodnych i nietoksycznych warunkach. W ostatnim czasie skupiono uwagę wokół badania potencjału syntetycznego addycji wolnych rodników do ubogich w elektrony olefin. Jedną z podstawowych grup reagentów wykorzystywanych w tego typu reakcjach są aktywowane kumaryny, które otwierają dostęp do biologicznie ważnych pochodnych 3,4-dihydrokumaryny. Dotychczasowe doniesienia literaturowe koncentrują się głównie na syntezie pochodnych chroman-2-onu sfunkcjonalizowanych w pozycjach C3 i C4. Istotnym wyzwaniem pozostaje natomiast opracowanie podejścia umożliwiającego selektywne podstawienie wyłącznie w pozycji C4. W związku z powyższym w ostatnim czasie, opracowaliśmy nowe metody otrzymywania związków zawierających w swojej strukturze ten biologicznie istotny motyw strukturalny poprzez połączenie strategii dekarboksylatywnej z katalizą fotoredoks. Grupa karboksylowa, w odróżnieniu od innych grup aktywujących, ulega reakcji dekarboksylacji mogącej zachodzić spontanicznie w warunkach reakcji. Właściwość ta pozwala na łatwe i efektywne pozbycie się niepożądanej grupy funkcyjnej z końcowego produktu. Opracowane przez nas metodologie pozwalają na wprowadzenie zarówno alkilowych jak i arylowych podstawników, korzystając przy tym z procesów takich jak przeniesienie pojedynczego elektronu (SET)^{2,3} oraz przeniesienie elektronu sprzężonego z protonem (PCET)⁴.



Rys. 1. Synteza C-4 podstawionych chroman-2-onów

Podziękowanie: Przedstawione badania są częścią projektu finansowanego w ramach programu „FU2N – Fundusz Udoskonalania Umiejętności Młodych Naukowców” (nr projektu: W3/11D/2022), a także w ramach projektu badawczego realizowanego w Programie NCN Preludium (nr projektu: 2023/49/N/ST5/03396) oraz w Programie Diamentowy Grant (nr projektu: 0016/DIA/2018/47).

1. Romero, N. A., & Nicewicz, D. A., *Chemical reviews*, **2016**, 116, 10075-10166.
2. Moczulski, M., Kowalska, E., Kuśmerek, E., Albrecht, Ł., & Albrecht, A., *RSC advances*, **2021**, 11(45), 27782-27786.
3. Kowalska, E., Artelska, A., & Albrecht, A., *The Journal of Organic Chemistry*, **2022**, 87(15), 9645-9653.
4. Kowalska, E., Carli, B., Puerta, L. M., Alemán, J., & Albrecht, A., **2025**, publikacja w recenzji, DOI: 10.26434/chemrxiv-2025-drth0

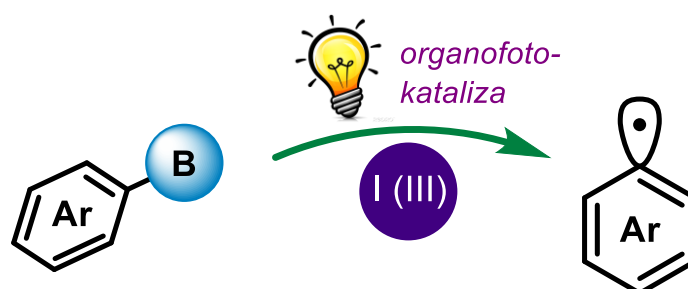
Organofotokatalityczne generowanie rodników arylowych z reagentów boroorganicznych do funkcjonalizacji związków N-heterocyklicznych

Jakub M. Krajnik, Arup K. Kabi, Renu Chaudhary, Bartłomiej Sadowski*

Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego, ul. S. Banacha 2c, 02-097, Warszawa
j.krajnik@cent.uw.edu.pl

Pierścienie aryłowe są elementami budującymi zarówno związki naturalne, jak i substancje o znaczeniu farmakologicznym czy przemysłowym.^{1,2} Jednak wciąż większość reakcji wprowadzania tego elementu strukturalnego do substratów, tzw. reakcji arylowania, opiera się na zastosowaniu związków metali przejściowych, jako katalizatorów.³

Inną istotną, szeroko badaną metodą wprowadzania pierścieni aryłowych do szkieletów organicznych są reakcje przebiegające zgodnie z mechanizmem rodnikowym. Zazwyczaj rodniki aryłowe otrzymywane są na drodze przeniesienia pojedynczego elektronu (ang. *single-electron transfer (SET)*), w wyniku procesu elementarnego o charakterze utleniającym lub redukującym.^{4,5} Jeśli chodzi o otrzymywanie rodników aryłowych w warunkach utleniających, kwasy aryloboronowe są obiecującą alternatywą dla np. arylohydrazyn, głównie ze względu na dużo mniejszą toksyczność. W rzeczywistości, zastosowanie kwasów aryloboronowych w tego typu przekształceniach jest utrudnione i mało zbadane, ze względu na wysoki potencjał utleniania (2,55 V względem nasyczonej elektrody kalomelowej dla PhB(OH)_2).^{6,7}



Rys. 1. Schemat generowania rodników aryłowych do dalszej funkcjonalizacji związków heterocyklicznych.

Opracowana przez nas metoda zakłada wykorzystanie taniego, wzbudzanego światłem widzialnym, barwnika organicznego (eozyna Y), jako fotokatalizatora oraz hiperwalecyjnego związku jodoorganicznego, jako aktywatora kwasów boronowych, do uzyskiwania nowych wiązań węgiel-węgiel w N-heterocyklicznych blokach budulcowych, takich jak pochodne oksochinoksalin, czy chinolin. W przeciwieństwie do wielu znanych reakcji, opisywane podejście nie wykorzystuje metali bloku d, jest wysoce tolerancyjne na rozmaite grupy funkcyjne oraz stanowi przykład zielonej i zrównoważonej metodologii organicznej.

Badania przeprowadzano w ramach grantu NCN Sonata 17 (2021/43/D/ST4/02267).

1. Y. Chen, C. Rosenkranz, S. Hirte, J. Kirchmair, Nat. Prod. Rep., 2022, 39, 1544
2. H. Qiang, J. Wang, H. Liu, Y. Zhu, Polym. Chem., 2023, 14, 4255
3. O. Baudoin, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 4902
4. K. Grudzień, A. Zlobin, J. Zadworny, K. Rybicka-Jasińska, B. Sadowski, Org. Chem. Front., 2024, 11, 5232
5. N. Zhang, S. R. Samanta, B. M. Rosen, V. Percec, Chem. Rev., 2014, 114, 5848
6. J. Suzuki, M. Tanigawa, S. Inagi, T. Fuchigami, ChemElectroChem, 2016, 3, 2078
7. V. Corcé, C. Ollivier, L. Fensterbank, Chem. Soc. Rev., 2022, 51, 1470

Wybór między tellurofenem a furanem: reaktywność rutenu(II) wobec heterocyklicznych podjednostek diheteroporfiryn

Paulina Krzyszowska,¹ E. Ganczar¹, Ewa Pacholska-Dudziak¹

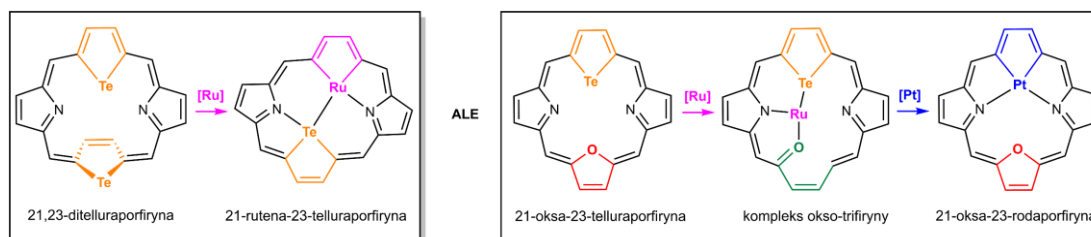
Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

paulina.krzyszowska@uwr.edu.pl

Analogi porfiryń, w których atomy azotu w rdzeniu makrocyklu zostały zastąpione atomami tlenu lub telluru wykazują wyjątkową reaktywność. W telluraporfiryńach, reaktywność koncentruje się na atomach telluru, czego przykładem są reakcje chlorowania oraz utleniania 21-telluraporfiryń.^{1,2} Reakcja 21,23-ditelluraporfiryń z kwasem prowadzi do wymiany dwóch atomów telluru na cztery atomy wodoru, w wyniku czego powstaje hybryda porfiryńowo-anulenna.³ Przy użyciu soli metali przejściowych, takich jak Pd, Pt czy Rh, pierścienie tellurofenowe 21-oksa-23-telluraporfiryń oraz 21,23-ditelluraporfiryń przekształcają się w jednostki metalacyklopentadienowe. Powstałe w ten sposób związki metaloorganiczne, z jonem metalu w szkieletcie makrocyklu, określane są mianem **metalaporfiryń**.⁴

Wymianę heteroatomów w rdzeniu makrocyklu – podobną do wymiany tellur-metal w 21,23-ditelluraporfiryń – zaobserwowano również w tetraoksaporfiryńogenie. Cztery atomy tlenu w jego szkieletcie zostały zastąpione atomami siarki lub selenu przy użyciu odpowiednich kwasów.⁵ W 21,23-dioksaporfiryń nastąpiło przegrupowanie Achmatowicza, w wyniku którego jednostka furanowa przekształciła się w pierścień 3-piranonowy.⁶

W przeprowadzonych badaniach sprawdzono reaktywność 21,23-ditelluraporfiryń oraz 21-oksa-23-telluraporfiryń wobec jonów rutenu(II) i platyny(II). Reakcja 21,23-ditelluraporfiryń z jonem rutenu(II) prowadzi do zastąpienia jednego z atomów telluru przez atom rutenu, dając 21-rutena-23-telluraporfiryń. Z kolei w reakcji 21-oksa-23-telluraporfiryń z rutenem(II) powstaje tzw. kompleks boczny, w którym jon metalu koordynuje do trzech atomów rdzenia makrocyklu [ONTe]. Dodatkowo, wiązanie C–O w pierścieniu furanowym zostaje zerwane. W reakcji otrzymanego kompleksu okso-trifiryny z jonem platyny(II) następuje odtworzenie pierścienia furanowego oraz zastąpienie atomu telluru rodem(III), prowadząc do powstania 21-oksa-23-platynaporfiryń.



Rys. 1. Reaktywność 21,23-diheteroporfiryn wobec jonów rutenu(II) i platyny(II). Podstawniki pominięto dla przejrzystości rysunku.

1. E. Vogel et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 1651
2. M. Pawlicki, D. Bykowski, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2500
3. M. Abe, M. R. Detty, O. O. Gerlits, D. K. Sukumaran, *Organometallics* **2004**, 4513
4. L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, P. J. Chmielewski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 2252
5. E. Pacholska, L. Latos-Grażyński, Z. Ciunik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 4466; E. Pacholska-Dudziak, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2011**, 3500
6. E. Pacholska-Dudziak, M. Szczepaniak, A. Książek, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 8902; E. Pacholska-Dudziak, G. Vetter, A. Góratowska, A. Białońska, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2020**, 16011; G. Vetter, A. Białońska, P. Krzyszowska, S. Koniarz, E. Pacholska-Dudziak, *Chem. Eur. J.* **2022**, e2022015; G. Vetter, A. Białońska, A. Jezierska, J. J. Panek, E. Pacholska-Dudziak, *Chem. Commun.* **2023**, 6841

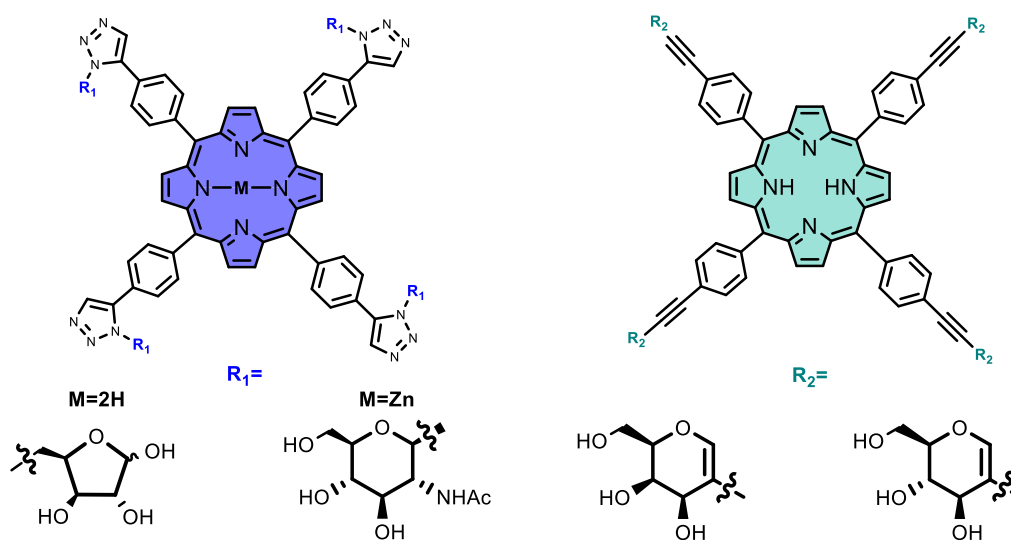
Właściwości fotochemiczne nowych glikoporfiryn pełniących rolę fotouczulaczy w terapii fotodynamicznej

Agnieszka Ewa Kuklewska^a, Wiktoria Zieńkowska^a, Katarzyna Gorczyca^{a,b},
Dariusz Baran^a, Tomasz Rowicki^a, Aneta Pobudkowska-Mirecka^a, Maciej Malinowski^a

Afiliacja: ^a Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa.

^b Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Marcina Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
agnieszka.kuklewska.dokt@pw.edu.pl

Porfiryny, dzięki swoim właściwościom fotochemicznym, znajdują szerokie zastosowanie jako fotouczulacze w terapii fotodynamicznej (PDT). Związki te, w wyniku przeniesienia wcześniej zaabsorbowanej energii świetlnej, generują reaktywne formy tlenu (ROS), które – ze względu na wysoką reaktywność – prowadzą do niszczenia komórek nowotworowych oraz drobnoustrojów. Jedną z metod modyfikacji porfiryn w celu zwiększenia ich rozpuszczalności w środowisku biologicznym oraz powinowactwa do komórek patologicznych jest wprowadzenie jednostek cukrowych do ich struktury.[1] Zmiana ta istotnie wpływa na inne właściwości pochodnych porfiryńowych, takie jak położenie maksimum absorpcji, wydajność kwantowa czy zdolność generowania ROS.



Rys. 1. Pochodne porfiryn zawierające jednostki cukrowe, otrzymane w wyniku reakcji „click” oraz sprzęgania Sonogashiry.

Przebadano właściwości spektroskopowe nowych glikoporfiryn otrzymanych w zespole. Generowanie ROS zmierzono wykorzystując modelową reakcję z 9,10-dimetyloantracenenem (DMA)[2], której przebieg monitorowano za pomocą spektrofotometru. Na podstawie uzyskanych krzywych absorbancji, dla każdego ze związków wyznaczono wydajności kwantowe.[3]

Podziękowanie: Badania były finansowane ze środków Politechniki Warszawskiej w ramach Programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB). Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki (2023/51/D/ST5/00384).

1. B. Godlewski, D. Baran, M. de Robichon, A. Ferry, S. Ostrowski oraz M. Malinowski, *Org. Chem. Front.*, 2022, 9, 2396-2404
2. J. Černý, M. Karásková, J. Rakušan, S. Nešpůrek, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, 210, 82–88
3. M. Belen Ballatore, M. B. Spesia, M. E. Milanese, E. N. Durantini, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2014, 83, 685-694

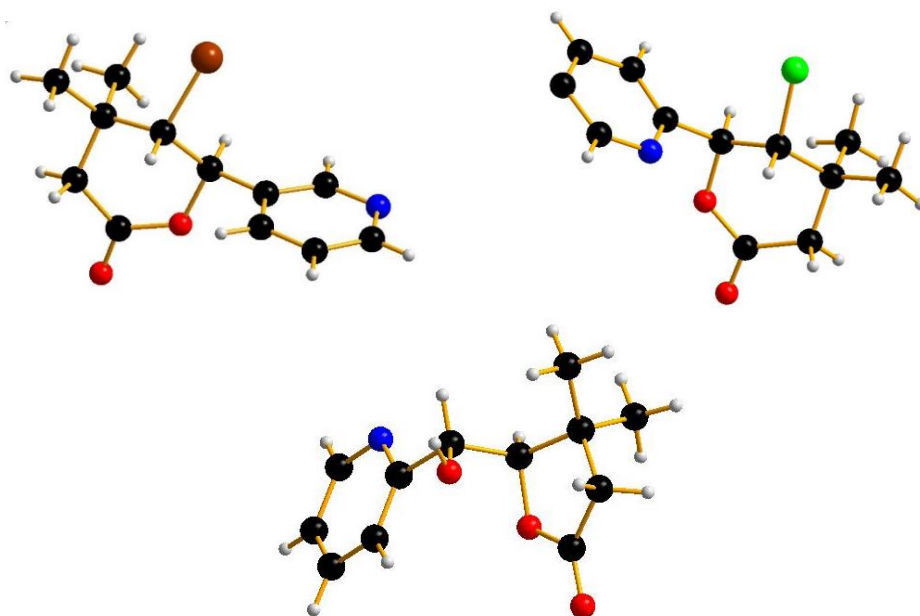
Synteza i struktura laktonów z pierścieniem heteroaromatycznym

Magdalena Kwiatkowska, Alicja Wzorek, Barbara Gawdzik

Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Instytut Chemii,
ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce, Polska

Laktony należą do związków, które powszechnie występują w świecie roślin i zwierząt [1]. Często wykazują one szereg użytecznych właściwości, co powoduje że ich synteza wciąż pozostaje atrakcyjna. Odpowiedzialne za zapach kwiatów, zapach i smak niektórych owoców i warzyw, mogą również wykazywać działanie biologiczne m. in. antynowotworowe, antybakteryjne czy antygrzybiczne. Laktony syntetyczne, tak jak te izolowane z materiału naturalnego mogą wykazywać bioaktywność [2].

Ze względu na wszechstronność możliwych zastosowań, postanowiono podjąć próbę zsyntezowania laktonów, które w cząsteczce posiadają oprócz pierścienia laktonowego heteroaromatyczne ugrupowanie pirydylowe. Oczekiwane δ - i γ -laktony otrzymano na drodze wieloetapowej syntezy wychodząc z 2- i 3-bromopirydyny. W pierwszym etapie otrzymano alkohole, które poddano przegrupowaniu Claisena. Pierścień laktonowy otrzymano odpowiednio z estrów stosując *N*-chloro-, *N*-bromo-podstawione imidy kwasu bursztynowego lub z kwasu przy wykorzystaniu I_2/KI , $NaHCO_3$ w układzie dwufazowym woda – eter dietylowy. W przypadku bromo- i chlorolaktonizacji otrzymano stereospecyficznie jeden δ -lakton, natomiast w przypadku jodolaktonizacji – oprócz spodziewanego δ -laktonu, z mieszaniny poreakcyjnej wyizolowano również izomeryczne γ -hydroksylaktony.



Rys. 1. Struktura X-ray δ - i γ -laktonów z ugrupowaniem pirydylowym.

Strukturę otrzymanych połączeń potwierdzono dodatkowo za pomocą metod spektralnych (IR, 1H NMR, ^{13}C NMR) i spektrometrii mas (ESI-MS).

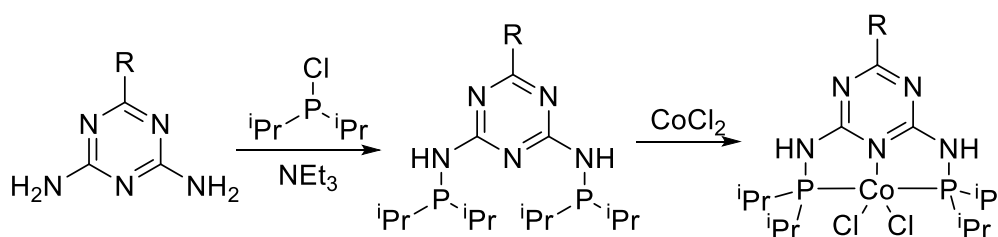
[1] A. Koziół, L. Mroczko, M. Niewiadomska, S. Lochyński, *γ -lactones with potential biological activity*, Pol. J. Nat. Sci., 2017, 32, 495-511.

[2] S. K. Sartori, M. A. Nogueira Diaz, G. Diaz-Muñoz, *Lactones: Classification, synthesis, biological activities, and industrial applications*, Tetrahedron, 2021, 84, 1-39.

Kompleksy aminotriazynowe kobaltu jako katalizatory reakcji addycji i sprzęgania reagentów boru i krzemu: zrównoważona alternatywa dla metali szlachetnych

Miłosz Makowski, Dariusz Lewandowski, Hanna Stachowiak-Dłużyńska, Grzegorz Hreczycho
Wydział Chemii Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8 61-614
Poznań. milmakl@st.amu.edu.pl

Związki metaloorganiczne, ze względu na swoje unikalne właściwości, odgrywają kluczową rolę w syntezie materiałów funkcjonalnych, elektronice, kosmetyce, farmacji i medycynie. [1,2] Powszechnie stosowane w ich syntezie kompleksy metali szlachetnych wykazują wysoką aktywność oraz selektywność. Niestety, ich wysoka cena podyktowana niewielki, rozpowszechnieniem metali szlachetnych w skorupie ziemskiej skłania do poszukiwań tańszych układów katalitycznych, co sprzyja rozwojowi technologii wykorzystujących metale bloku 3d. [3-7] W odpowiedzi na potrzeby zrównoważonego rozwoju chemii, wzrasta zainteresowanie katalizatorami kobaltowymi z ligandami typu pincer, które dzięki wyjątkowej stabilności termodynamicznej oraz możliwości precyzyjnego dostosowania właściwości elektronowych i sterycznych otwierają drogę do opracowania wydajnych, selektywnych i zrównoważonych katalizatorów.[8]



R = Ph(4-CF₃), CH₃, NHC₃H₅, H

Rys. 1. Strategia syntezy pincerowych kompleksów kobaltu

W wystąpieniu przedstawione zostaną kompleksy kobaltu typu pincer (PN₃P) jako atrakcyjna alternatywa dla tradycyjnych katalizatorów syntezy związków krzemo- i boroorganicznych. Pincerowe kompleksy kobaltu okazały się aktywnymi oraz selektywnymi katalizatorami reakcji hydroborowania oraz hydrosililowania, a także dehydrogenatywnego sprzęgania związków boro- oraz krzemoorganicznych. Dodatkowo, dzięki zastosowaniu pierwszorzędowych silanów w roli zarówno substratu jak i aktywatora prekatalizatorów kobaltowych, wyeliminowano potrzebę stosowania aktywatorów z grupy silnych zasad co umożliwia prowadzenie reakcji w łagodniejszych warunkach (niskie stężenie kompleksu, umiarkowana temperatura).

Podziękowanie: Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu UMO - 2024/53/B/ST4/03116.

1. C. Hartmann-Thompson, Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, Springer, 2011.
2. F. Cheng, F. Jäkle, Polym. Chem. 2011, 2, 2122–2132.
3. J. V. Obligacion, P. J. Chirik, Nat. Rev. Chem. 2018, 2, 15–34.
5. T. Zell, D. Milstein, Acc. Chem. Res. 2015, 48, 1979-1994.
6. K. Junge, V. Papa, M. Beller, Chem. Eur. J. 2019, 25, 122-143.
7. S. Murugesan, K. Kirchner, Dalton Trans. 2016, 45, 416-419.
8. E. Peris, R. H. Crabtree, Chem. Soc. Rev. 2018, 47, 1959-1968.

Efficient Siloxane Synthesis through Copper-Catalyzed Dehydrogenative Coupling

Martyna Markwitz,^a Krzysztof Kuciński,^a

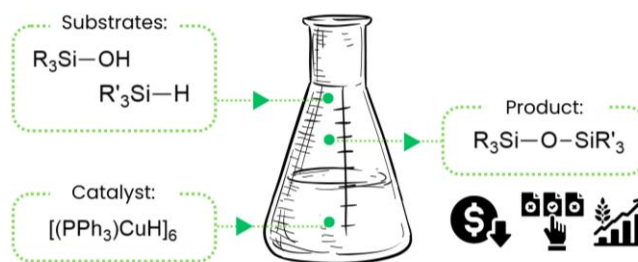
^a Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznan,

^aUniwersytetu Poznańskiego St. 8, 61-614 Poznan, Poland

marmar80@st.amu.edu.pl

Siloxanes are among one of the most important types of organosilicon compounds, having various uses in day-to-day life due to their unique properties.^[1] The most commonly used method of obtaining simple siloxanes is hydrolysis of chlorosilanes, which uses commercially available reagents. The main limitation of this method is the formation of a corrosive and toxic by-product, necessitating the use of stoichiometric amounts of the salt. However, the greatest challenge remains achieving desired selectivity, as existing methods do not enable the controlled synthesis of unsymmetrical siloxanes.^[2]

This study proposes a novel copper-catalyzed approach for synthesizing siloxanes *via* well-known reaction of dehydrocoupling between hydrosilanes and silanols under either ambient or inert atmosphere. The use of commercially available catalyst, also known as Stryker's reagent, allows the method to achieve high chemoselectivity and exceptional efficiency.^[3] The reaction enables the formation of diverse siloxanes architectures, including various unsymmetrical compounds. The obtained products can later undergo functionalization, such as alcoholysis or hydrosilylation. Mechanistic studies lean towards the homogeneous catalytic pathway involving copper-silanolate intermediates.



Scheme 1. The general strategy of dehydrocoupling reaction.

Acknowledgements: Supported by a National Science Centre (Poland) - Grant UMO-2021/43/D/ST4/00132.

1. B. Yi, S. Wang, C. Hou, X. Huang, J. Cui, X. Yao, *Chem. Eng. J.*, 2021, 405, 127023.
2. K. Kuciński, H. Stachowiak-Dłużyńska, G. Hreczycho, *Coord. Chem. Rev.*, 2022, 459, 214456.
3. M. Markwitz, K. Łyczek, Q. Bu, K. Kuciński, *Inorg. Chem. Front.*, 2024, 11, 4855–4866.

**Elektrochemiczna organokataliza w syntezie pochodnych
2-fenylo-1,2,3,4-tetrahydroizochinoliny**Zofia Milczarska¹, Dominika Pomikło, Anna Albrecht¹Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Organicznej,
ul. Żeromskiego 116, 90-924, Łódź.

zosia.milczarska@gmail.com

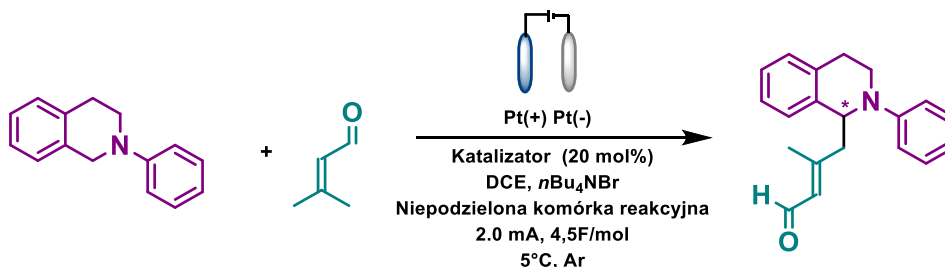
S01

P24

F04

W odpowiedzi na rosnące koszty i czasochłonność opracowywania nowych leków, coraz większą uwagę poświęca się projektowaniu alternatywnych metod syntezy związków o strukturach uprzywilejowanych, takich jak chinolina. Jej pochodne wykazują szerokie spektrum aktywności biologicznej i znajdują zastosowanie m.in. w leczeniu malarii, schizofrenii czy astmy. Obiecującym podejściem są metody elektrochemiczne, umożliwiające selektywną funkcjonalizację układów organicznych w łagodnych, przyjaznych środowisku warunkach¹.

W ramach prowadzonych badań opracowano elektroorganokatalityczną metodę syntezy pochodnych 2-fenylo-1,2,3,4-tetrahydroizochinoliny z wykorzystaniem 2-fenylo-1,2,3,4-tetrahydroizochinoliny oraz 3-metylobut-2-enalu jako reagentów modelowych. Optymalizacja warunków elektrochemicznych (dobór takich parametrów jak natężenie prądu, czas trwania elektrolizy, rodzaj zastosowanego katalizatora, rozpuszczalnika oraz elektrolitu) pozwoliła na uzyskanie produktu z wysoką 93% wydajnością, potwierdzając skuteczność funkcjonalizacji wiązania α -C-H w cyklicznych aminach trzeciorzędowych. Opracowana procedura stanowi wydajne, selektywne i ekologiczne narzędzie w syntezie związków o potencjalnej aktywności biologicznej.



Rys. 1. Schemat modelowej reakcji elektroorganokatalitycznej.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych w ramach programu Sonata Bis UMO-2022/46/E/ST4/00338.

1. Maira, U.; Stephen, C.; Cieśla, Ł.M. J. Pharm. Biomed. Anal.. 2022, 210, 114553.

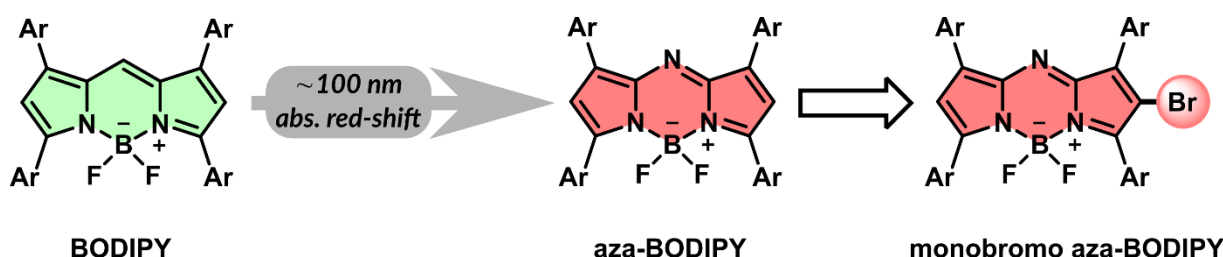
Monobromowane barwniki aza-BODIPY: synteza, charakterystyka i aktywność fotokatalityczna.

Szczepan Minikowski, Jakub Piątkowski, Grzegorz Szczepaniak

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii

s.minikowski@student.uw.edu.pl

Barwniki aza-BODIPY, czyli pochodne 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenu z atomem azotu w pozycji meso (Rys. 1), charakteryzują się silną absorpcją światła w zakresie czerwonym i bliskiej podczerwieni (650–900 nm).¹ Ta właściwość, wynikająca ze zmniejszonej przerwy energetycznej HOMO-LUMO, czyni je obiecującymi kandydatami do zastosowań biomedycznych, takich jak terapia fotodynamiczna (PDT), oraz w katalizie fotoredoks w bliskiej podczerwieni.²



Rys. 1. Barwniki aza-BODIPY

W celu zwiększenia wydajności fotokatalitycznej, strukturę barwników aza-BODIPY często modyfikuje się poprzez wprowadzenie ciężkich atomów, np. bromu. Umożliwia to efektywne przejście międzysystemowe (ISC) ze stanu singletowego do długo żyjącego stanu trypletowego, co jest kluczowe dla ich aktywności.³ Mimo że pochodne monobromowane mogą wykazywać optymalne właściwości fotokatalityczne, ich synteza jest wyzwaniem. Główny problem stanowi kontrola reakcji w celu uniknięcia powstawania produktu dibromowanego oraz trudności z separacją pożądanego pochodnej monobromowanej od substratu i produktu ubocznego.

Przeprowadzono syntezę monobromowanych pochodnych aza-BODIPY (Rys 1.). Otrzymane barwniki poddano kompleksowej analizie właściwości spektroskopowych i elektrochemicznych oraz zbadano ich aktywność fotokatalityczną.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programu SONATA 19 (nr grantu 2023/51/D/ST5/02893).

1. M. Kaur, A. Janaagal, N. Balsukuri, I. Gupta, *Coord. Chem. Rev.* **2024**, 498, 215428.

2. A. Stafford, S. R. Allen, L. Estergreen, K. Kafle, S. T. Roberts and Z. A. Page, *Macromolecules*, **2023**, 56, 9804–9810.

3. E. Bassan, A. Gualandi, P. G. Cozzi, P. Ceroni., *Chem. Sci.* **2021**, 12 (19), 6607–6628.

Synteza multichromoforowych otwartoklatkowych pochodnych silseskwioksanów oraz ich zastosowanie jako sensory anionów

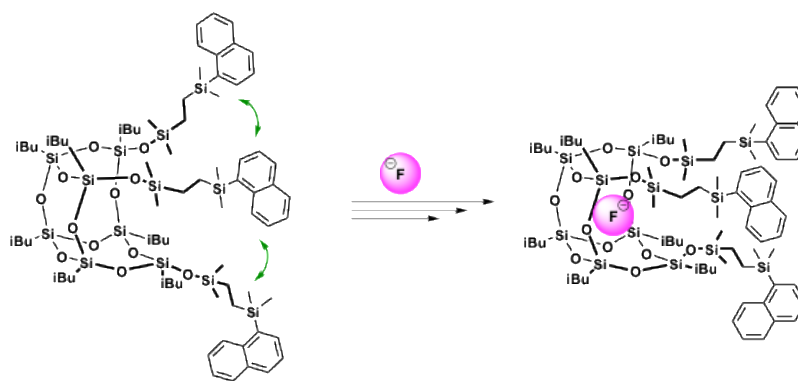
Julita Nawrocik^{a,b}, Magdalena Grzelak^b

a) Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań; b) Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań

Anion fluorkowy (F^-), najmniejszy z anionów nieorganicznych, odgrywa istotną rolę w przemyśle chemicznym, syntezie organicznej oraz procesach biologicznych i medycznych. Jednocześnie, ze względu na wysoką gęstość ładunku i zdolność do kumulacji w organizmach, nadmierna ekspozycja na aniony fluorkowe prowadzi do poważnych zaburzeń zdrowotnych.¹ Powszechność występowania fluorku w środowisku naturalnym i antropogenicznym – głównie w wodach gruntowych i powierzchniowych – czyni jego monitorowanie i selektywną detekcję szczególnie istotnym wyzwaniem analitycznym.² Mimo rosnącej liczby doniesień literaturowych, większość dostępnych metod, opierających się na detekcji jakościowej, wymaga skomplikowanej aparatury lub nie zapewnia odwracalności i selektywności w obecności jonów interferujących.^{3,4}

W odpowiedzi na te ograniczania zaprojektowano i zsyntezowano nową klasę ilościowych sensorów optycznych opartych na multichromoforowych, niecałkowicie skondensowanych silseskwioksanach (IC-POSS). Otwartoklatkowa struktura IC-POSS umożliwia kierunkowy dostęp anionu do wnętrza klatki i sprzyja efektywnym oddziaływaniom typu host-guest z anionami fluorkowymi.

W niniejszym komunikacie zaprezentowane zostaną rezultaty syntezy nad nowymi multichromoforowymi silseskwioksanami IC-POSS oraz wyniki wstępnych badań ich potencjału jako optyczne sensory anionów fluorkowych. Otrzymane związki zostały poddane szczegółowej charakterystyce strukturalnej oraz fotofizycznej. Przeanalizowano wpływ topologii cząsteczek – w tym rozmieszczenia chromoforów, rodzaju i długości łączników, efektów sterycznych oraz rozmiaru wnęki IC-POSS – na czułość, selektywność, odwracalność wiązania fluorku oraz charakter odpowiedzi optycznej badanych układów.



Rys. 1. Proponowany mechanizm enkapsulacji anionu fluorkowego w otwartoklatkowym układzie IC-POSS funkcjonalizowanym chromoforami.

Podziękowanie: Autorzy dziękują za wsparcie finansowe z Narodowego Centrum Nauki – Projekt Sonata UMO-2023/51/D/ST5/00260.

1. M. Cametti, K. Rissanen, *Chem Commun.* **2009**, 2809-2829.
2. S. K. Jha, V. K. Mishra, D. K. Sharma, T. Damodaran, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **2011**, 211, 121-142.
3. Y. Zhou, J. F. Zhang, J. Yoon, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 5511-5571.
4. M. Cametti, K. Rissanen, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2016-2038.

Synteza i badanie właściwości luminescencyjnych pochodnych 1,2,4-triazoli

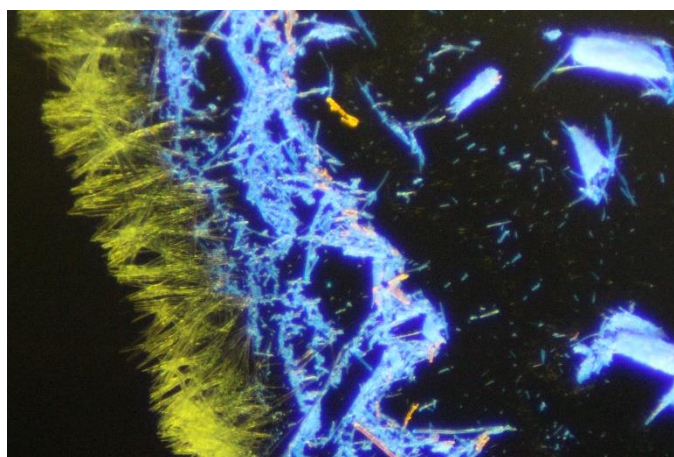
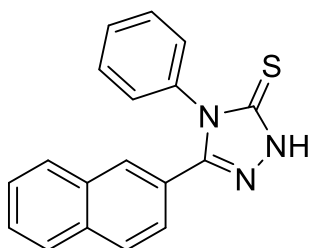
Adam M. Pieczonka, Gabriela Gałach

Uniwersytet Łódzki, Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej, Tamka 12, 91-403 Łódź

adam.pieczonka@chemia.uni.lodz.pl

Pochodne 1,2,4-triazoli należą do obszernej rodziny pięcioczłonowych układów heterocyklicznych i są szczególnie interesujące ze względu na wysoką zawartość atomów azotu w cząsteczce. Pochodne triazolu wykazują interesujące właściwości i znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach nauki t.j. chemia medyczna [1]. W ostatnich latach zauważono również potencjał tego typu pochodnych ze względu na występujące właściwości luminescencyjne [2].

Celem projektu było zbadanie reaktywności pochodnych karbohidrydów w syntezie układów poliheterocyklicznych, z uwzględnieniem ich zdolności do tworzenia heterosemikarbazydów, a następnie pochodnych i 1,2,4-triazoli. Badania obejmowały opracowanie wydajnych metod cyklizacji oraz ocenę właściwości fizykochemicznych otrzymanych związków, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości luminescencyjnych oraz właściwości filmotwórczych (Rys. 1). Właściwości takie mają istotne znaczenie dla możliwości wykorzystania związków w elementach elektroniki organicznej.



Rys. 1. Przykładowa pochodna 1,2,4-triazolu oraz zdjęcie luminescencji jej kryształów.

1. R. Aggarwal, G. Sumran, European Journal of Medicinal Chemistry 2020, 205, 112652.
2. M. Olesiejuk, A. Kudelko, M. Swiatkowski, Materials 2020, 13, 5627.

Hybrydy steroidowo-pirymidynowe zawierające pierścień 1,2,3-triazolowy jako źródło potencjalnych związków bioaktywnych

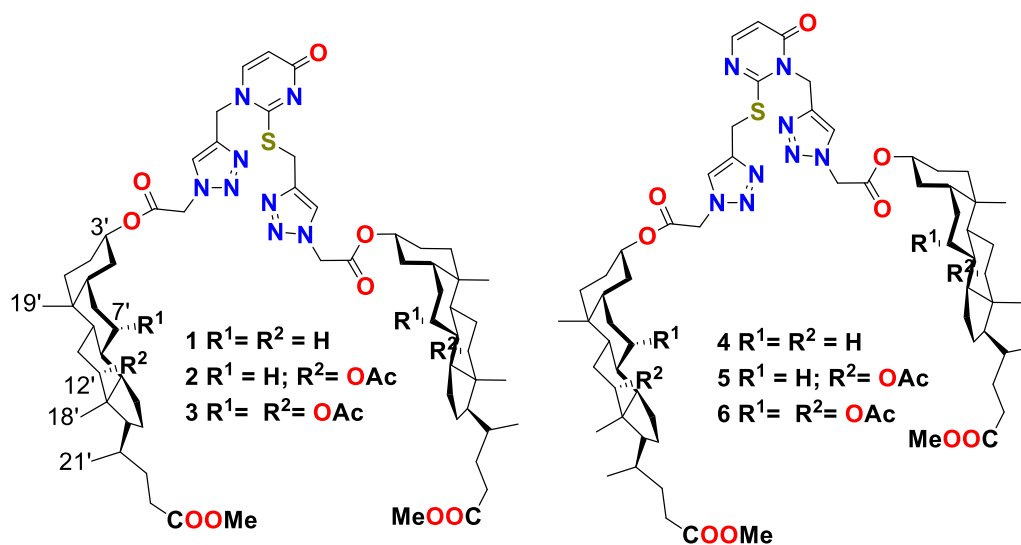
Anna Kawka¹, Hanna Koenig¹, Izabela Nowak², Tomasz Pospieszny¹

¹Zakład Produktów Bioaktywnych, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań; ²Zakład Chemii Stosowanej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

tposp@amu.edu.pl

Steroidy, a w szczególności pochodne kwasów żółciowych, od lat fascynują chemików jako szkieletowe platformy dla projektowania nowych związków o właściwościach terapeutycznych. Dzięki swojej sztywnej strukturze, amfipatyczności oraz obecności reaktywnych grup hydroksylowych, steroidy łatwo poddają się modyfikacjom chemicznym, a jednocześnie zachowują zdolność do oddziaływań z błonami komórkowymi, enzymami i receptorami¹⁻³.

Wykorzystując te właściwości otrzymano nową klasę hybrydowych związków steroidowo-pirymidynowych, zawierających pierścień 1,2,3-triazolowy. Zastosowano strategię „click chemistry” do sprzęgania zmodyfikowanych steroidów z pochodnymi uracylu i 2-tiouracylu, prowadząc do otrzymania 11 nowych biokoniugatów. Wszystkie produkty zostały scharakteryzowane metodami spektroskopowymi (¹H, ¹³C NMR, FT-IR), spektrometrycznymi (EI, ESI-MS) oraz obliczeniami teoretycznymi (PM5). Wyniki badań *in silico* wskazują, że otrzymane hybrydy mogą oddziaływać z biologicznie istotnymi celami molekularnymi, wykazując potencjał przeciwbakteryjny i przeciwgrzybiczy⁴. Pokazuje to, że steroidy mogą pełnić funkcję inteligentnych nośników bioaktywnych fragmentów heterocyklicznych.



Rys. 1. Struktury wybranych biokoniugatów kwasów żółciowych.

1. J.S. Fleisman, S. Kumar, Signal Transduct. Tar. 2024, 9, 97.
2. T. Pospieszny, Natural Products Chemistry, Edited by Atta-ur Rahman, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015, 46, 169–200.
3. A. Kawka, H. Koenig, T. Pospieszny, Studies in Natural Products Chemistry, 2024, 82, 247–283.
4. A. Kawka, D. Nowak, H. Koenig, T. Pospieszny, ACS Omega 2024, 9 (36), 37995–38014.

Zastosowanie chemii „click” w otrzymywaniu biokoniugatów steroidowych o potencjale terapeutycznym

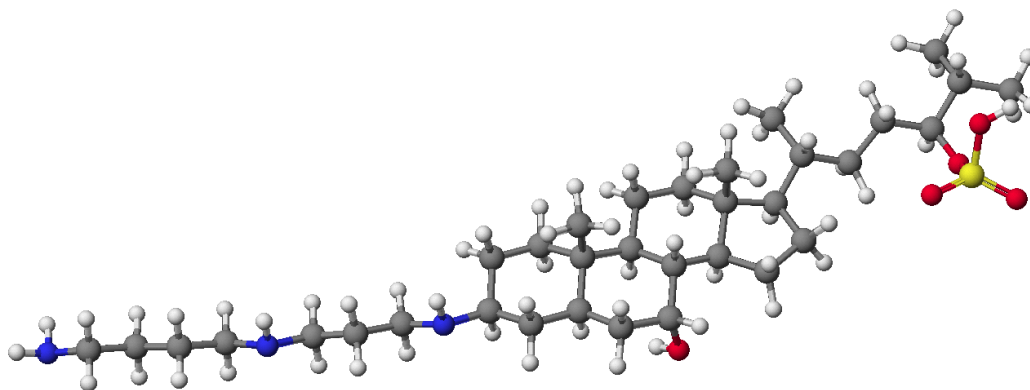
Anna Kawka, Maciej Jakubiak, Hanna Koenig, Tomasz Pospieszny

*Zakład Produktów Bioaktywnych, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
tposp@amu.edu.pl*

Skwalamina – naturalny aminosterol o wyjątkowej aktywności przeciwbakteryjnej, przeciwwirusowej i przeciwnowotworowej – stanowi inspirację do projektowania nowoczesnych biokoniugatów steroidowych o zwiększonym potencjale terapeutycznym¹. Rozwinięciem tej koncepcji jest wykorzystanie strategii chemii „click”, w szczególności 1,3-dipolarnej cykloaddycji, prowadzącej do powstania pierścieni 1,2,3-triazolowych².

Zastosowano różne ścieżki syntezy dimerów steroidowych oraz quasi-podandów opartych na szkielecie kwasów żółciowych i β -steroli. Otrzymane związki wykazują różnorodne właściwości fizykochemiczne i potencjał oddziaływań supramolekularnych. Ich struktury potwierdzono metodami spektroskopii NMR, FT-IR oraz spektrometrii masowej, a aktywność biologiczną wstępnie oceniono na podstawie dokowania molekularnego³⁻⁵.

Uzyskane rezultaty wskazują, że odpowiednio zaprojektowane koniugaty steroidowe, wzbogacone o układy triazolowe, mogą stanowić źródło do dalszego rozwoju nowych środków przeciwdrobnoustrojowych i terapeutycznych. Chemia „click” okazuje się niezwykle efektywnym narzędziem w budowaniu wielofunkcyjnych i biokompatybilnych cząsteczek bazujących na produktach pochodzenia naturalnego.



Rys. 1. Model molekularny skwalaminy.

1. K.S. Moore, S. Wehrli, H. Roder, M. Rogers, J.N. Forrest, D. McCrimmon, M. Zasloff, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1993, 90, 1354–1358.
2. T. Pospieszny, *Mini-Rev. Org. Chem.* 2015, 12, 258–270.
3. A. Kawka, G. Hajdaś, H. Koenig, D. Kułaga, I. Kowalczyk, T. Pospieszny, *J. Mol. Struct.*, 2023, 1273, 134313.
4. G. Hajdaś, A. Kawka, D. Kułaga, H. Koenig, K. Sosnowska, L. Mrówczyńska, T. Pospieszny, *Steroids*, 2023, 109, 109282.
5. A. Kawka, D. Nowak, H. Koenig, T. Pospieszny, *J. Org. Chem.*, 2024, 89 (11), 7561–7572.

Nowa strategia chemo i regioselektywnej syntezy *N*-podstawionych pochodnych fenazyn o właściwościach cytotoksycznych

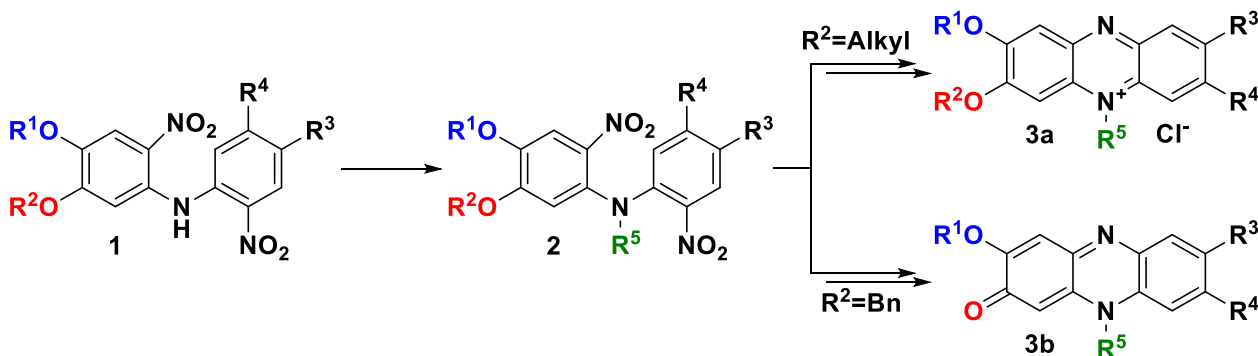
Paweł Ręka,^{a,b} Katarzyna Ostrowska,^a Magdalena Obłozą^a i Jarosław Grolik^a

^aUniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

^bSzkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, ul. Prof. S. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków

pawel.reka@doctoral.uj.edu.pl

W ramach przeprowadzonych badań opracowano metodę syntetyczną która umożliwia otrzymanie nowych pochodnych *N*-alkilowych soli fenazyniowych oraz fenazyn-2(10*H*)-onów. Opracowana metoda stanowi rozwinięcie naszych wcześniejszych badań dotyczących niesymetrycznie podstawionych pochodnych 2,3-dialkoksyfenazyn.¹ Protokół polega na przeprowadzeniu reakcji alkirowania z użyciem m.in. jodoalkanów na otrzymanej poprzez aminowanie Buchwalda-Hartwiga pochodnej bis(2-nitrofenylo)aminy (**1**). Otrzymany produkt (**2**) w wyniku tandemowo przeprowadzonej redukcji i utleniającej cyklizacji daje *N*-alkilową sól fenazyniową (**3a**). Ta strategia syntezy *N*-alkilowych soli fenazyniowych została opracowana w ramach naszych najnowszych badań² a analogiczne podejście nie było do tej pory udokumentowane w literaturze. Opracowana metoda pozwala także na otrzymanie pochodnych fenazyn-2(10*H*)-onu (**3b**) poprzez wykorzystanie bis(2-nitrofenylo)amin podstawionych w pozycji C5 grupą benzyloksylową (**2**: R²=Bn), która w procesie katalitycznej redukcji przekształca się w grupę hydroksylową. Powstały związek jest trwały w obojętnej, niejonowej formie fenazyn-2(10*H*)-onu (**3b**). Opracowana metoda syntezy pozwala na otrzymanie szerokiej gamy pochodnych zachowując pełną regioselektywność procesu oraz wysoką wydajność na każdym jego etapie.



Schemat 1. Synteza nowych *N*-podstawionych pochodnych fenazyn.

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano serię związków spośród której dla wybranych, reprezentatywnych pochodnych została oznaczona cytotoksyczność przeciwko komórkom nowotworowym linii Caco-2 (rak jelita grubego) oraz 4T1 (mysi rak sutka). Obiecującą cytotoksyczność zaobserwowano zarówno dla *N*-alkilowych soli fenazyniowych jak i fenazyn-2(10*H*)-onów. Zbadano także właściwości fluorescencyjne otrzymanych pochodnych, dla których wyznaczono wydajności kwantowe fluorescencji. Wybrane *N*-alkilowe sole fenazyniowe i fenazyn-2(10*H*)-ony wykazujące intensywną fluorescencję wykorzystano do obrazowania komórek 4T1 w mikroskopii konfokalnej.

Podziękowanie: Projekt został częściowo sfinansowany w ramach projektu “ATOMIN 2.0 – ATOMIC scale science for the INnovative economy”, grant: POIR.04.02.00-00-D001/20

1. Ręka, P.; Grolik, J.; Stadnicka, K. M. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 1339-1351.

2. Ręka, P.; Ostrowska, K.; Grolik, J.; *J. Org. Chem.* DOI: 10.1021/acs.joc.5c00923

Modyfikacje strukturalne cyprofloksacyny za pomocą mentolu i tymolu

Piotr Roszkowski¹, Daniel Szulczyk²

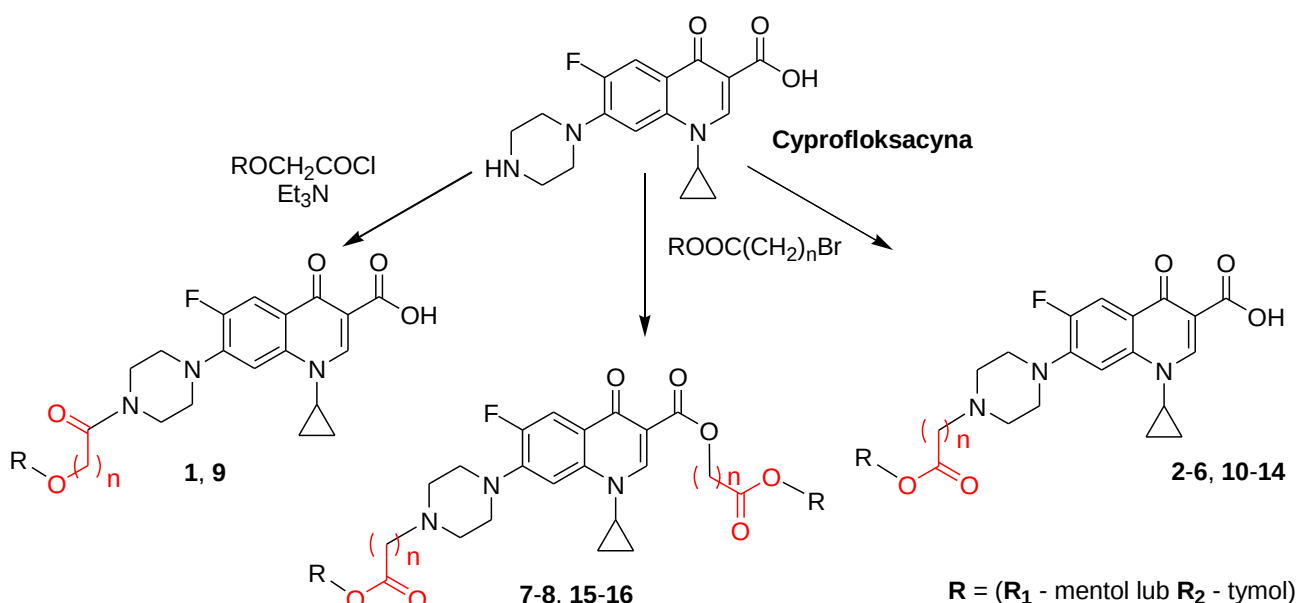
¹Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

²Katedra i Zakład Biochemii, Warszawski Uniwersytet Medyczny

roszkowski@chem.uw.edu.pl

Fluorochinolony są klasą związków o dużym znaczeniu w dziedzinie chemioterapii przeciwbakteryjnej. Historia ich rozwoju zaczyna się od kwasu nalidyksowego, poprzez pierwszy 6-fluorowany chinolon norfloksacynę, po najnowsze fluorochinolony o rozszerzonym spektrum działania, jak cyprofloksacyna i moksyfloksacyna.

W ramach badań zbadano wpływ modyfikacji strukturalnych cząsteczki cyprofloksacyny za pomocą mentolu i tymolu na aktywność przeciwbakteryjną i właściwości przeciwnowotworowe. W tym celu wykonano syntezę szesnastu nowych pochodnych cyprofloksacyny i mentolu/tymolu. Te dwie podjednostki zostały połączone za pomocą mostka acylowego, którego struktura oparta jest o halogenowane kwasy karboksylowe o różnej długości łańcucha węglowego (Rys. 1). Następnie zbadano właściwości przeciwbakteryjne i cytotoksyczność dla otrzymanych związków.



R	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
R ₁ (mentol)	1, 2	3	4	5, 7	6, 8
R ₂ (tymol)	9, 10	11	12, 15	13	14, 16

Rys. 1. Synteza pochodnych cyprofloksacyny i mentolu/tymolu.

1. T. Szostek, D. Szulczyk, J. Szymańska-Majchrzak, M. Koliński, S. Kmiecik, D. Otto-Ślusarczyk, A. Zawodnik, E. Rajkowska, K. Chaniewicz, M. Struga, P. Roszkowski, *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 6600;
2. D. Szulczyk, M. Woźniński, M. Koliński, S. Kmiecik, A. Głogowska, E. Augustynowicz, M. A. Dobrowolski, P. Roszkowski, M. Struga, K. Ciura, *Scientific Reports* 2023, 13:16328.

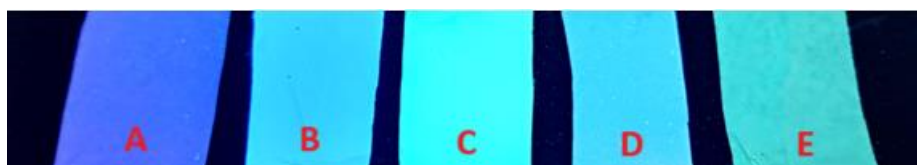
Modulacja właściwości optycznych i stabilności elektroprzędzonych włókien fluorescencyjnych poprzez dobór matrycy polimerowej

Paulina Sobczak-Tyłuś, Tomasz Sierański, Marcin Świątkowski, Agata Trzęsowska-Kruszyńska

Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Polska

tomasz.sierański.p.lodz.pl

Projektowanie zaawansowanych materiałów funkcjonalnych jest jednym z kluczowych wyzwań współczesnej inżynierii materiałowej. Materiały polimerowe o właściwościach fluorescencyjnych budzą rosnące zainteresowanie ze względu na ich potencjalne zastosowanie w czujnikach, optoelektronice czy systemach zabezpieczających [1]. Celem prezentowanych badań jest wytworzenie i kompleksowa charakterystyka nowych materiałów w postaci mat włóknistych, a także zbadanie, jak rodzaj matrycy polimerowej wpływa na właściwości fotofizyczne inkorporowanych barwników. W tym celu, przygotowano dwie serie materiałów metodą elektroprzędzenia, wykorzystując jako matryce hydrofilowy poli(winylopirolidon) (PVP) oraz hydrofobowy polistyren (PS). Do roztworów polimerowych wprowadzono dwa fluorescencyjne barwniki fenylohydrazonowe: (E)-4-(2-(4-(dimetyloamino)benzylideno)hydrazynylo)benzonitryl(H3) oraz 4-(2-((1E,2E)-3-fenyloallilideno)hydrazynylo)benzonitryl(H13) (Rys. 1.).



Rys. 1. Maty PVP pod lampą UV 365 nm: A - kontrola, B - z 1 mas.% fenylohydrazonu H3, C - z 1 mas.% fenylohydrazonu H13, D - z 5 mas.% fenylohydrazonu H3, E - z 5 mas.% fenylohydrazonu H13.

Analiza morfologii, przeprowadzona za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), ujawnia fundamentalne różnice w architekturze włókien, podyktowane wyborem polimeru. Materiały oparte na PVP składają się z gładkich, cienkich włókien o wymiarach w zakresie nano- i mikrometrycznym. W przeciwieństwie do nich, maty polistyrenowe tworzą znacznie grubsze, mikrometryczne włókna, których powierzchnia jest dodatkowo silnie modyfikowana przez obecność barwnika, przyjmując pofałdowaną (dla H3) lub porowatą (dla H13) topografię. Badania spektrofluorometryczne wykazują, że immobilizacja barwników H3 i H13 w obu matrycach prowadzi do znaczącego przesunięcia hipsochromowego (tzw. *blue shift*) pasm emisji w stosunku do ich formy proszkowej. Efekt ten, wyraźniejszy w hydrofobowym środowisku PS, świadczy o silnych interakcjach barwnik-polimer modulujących stany energetyczne fluoroforów. Co istotne, immobilizacja barwników znacząco wpływa na stabilność materiałów. Matryca PS zapewnia doskonałą odporność na wymywanie barwników w wodzie, natomiast niezwykle interesującym wynikiem jest obserwowana dla układu PVP-H13 poprawa stabilności strukturalnej w środowisku wodnym w porównaniu do czystego, rozpuszczalnego PVP. Ponadto, materiały na bazie PVP wykazują wyjątkową stabilność termiczną fluorescencji, z niemal niezmienną intensywnością i kształtem pasma emisyjnego w zakresie temperatur od 25 °C do 100 °C.

Przeprowadzone badania dowodzą, że poprzez świadomy dobór matrycy polimerowej można precyzyjnie modulować nie tylko morfologię, ale przede wszystkim właściwości optyczne i stabilność fluoroforów, co otwiera drogę do projektowania zaawansowanych materiałów funkcjonalnych o ściśle zdefiniowanych właściwościach.

Oddziaływania międzycząsteczkowe w modelowych układach triazolowych: ich hierarchia, natura orbitalowa i wpływ na właściwości absorpcyjnePaulina Sobczak-Tyluś, Tomasz Sierański, Marcin Świątkowski, Agata Trzęsowska-Kruszyńska*Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Polska**tomasz.sierański.p.lodz.pl*

Oddziaływania aromatyczne z udziałem pierścieni triazolowych, obejmujących izomery 1,2,3-triazolu oraz 1,2,4-triazolu, mają istotne znaczenie w licznych układach chemicznych i biologicznych, wpływając na rozpoznawanie molekularne, procesy samoorganizacji oraz reaktywność. Szczególnie istotne są one w kontekście szerokiego zastosowania związków zawierających podjednostki triazolowe w chemii organicznej, farmaceutycznej oraz materiałowej, między innymi jako składników o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych, przeciwnowotworowych, a także jako elementów struktur supramolekularnych i materiałów wykazujących właściwości fluorescencyjne [1,2].

W ramach prezentowanych badań przeanalizowano charakter oddziaływań w dimerach modelowych układów triazolowych przy wykorzystaniu metody naturalnych orbitali wiążących (NBO, Natural Bond Orbitals) oraz teorii funkcjonału gęstości uwzględniającej energię oddziaływań dyspersyjnych. Dla badanych dimerów obliczono energie oddziaływań w szerokim zakresie parametrów geometrycznych, takich jak odległość między centroidami pierścieni, kąt obrotu jednego z układów względem drugiego oraz wzajemne przesunięcie pierścieni wzdłuż ich płaszczyzn.

Wyniki obliczeń teoretycznych skorelowano z danymi krystalograficznymi dostępnymi w Cambridge Structural Database (CSD), skupiając się na strukturach rzeczywistych zawierających jednostki triazolowe. Zestawienie to potwierdziło istotność oddziaływań aromatycznych w układach z triazolami.

Zastosowanie metody naturalnych orbitali wiążących pozwoliło na szczegółowe scharakteryzowanie wkładu oddziaływań orbitalowych w stabilizację badanych układów, zwracając szczególną uwagę na takie oddziaływania jak: $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma\text{C-H} \rightarrow \text{ryH}$ oraz $\sigma\text{C-H} \rightarrow \sigma\text{C-H}$ (* oznacza orbital antywiązący, ry – orbital typu Rydberga). Obecność atomów azotu w pierścieniach triazolowych istotnie wpływała na charakter i siłę tych oddziaływań, przy czym zauważono istotne różnice między izomerami 1,2,3- oraz 1,2,4-triazolu.

Dla wszystkich analizowanych układów wykonano również obliczenia widm absorpcyjnych w celu powiązania konkretnych przejść orbitalowych z geometrią układów oraz energią oddziaływań „stackingowych”. Wyniki te dostarczają cennych informacji dotyczących projektowania nowych materiałów funkcjonalnych oraz związków o potencjale bioaktywnym.

1. K.T. Potts, Chem. Rev. 1961, 61, 87

2. S.G. Agalave, S.R. Maujan, V.S. Pore, Chem. Asian J. 2011, 6, 2696

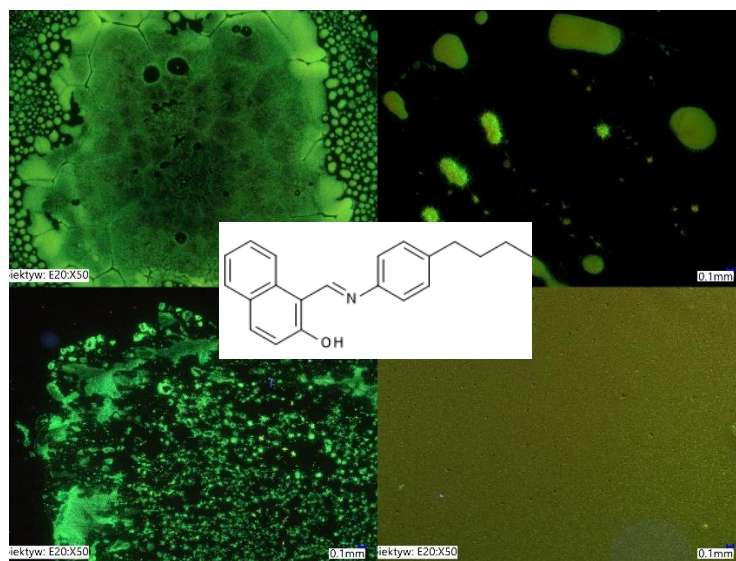
Synteza i analiza właściwości pochodnych aldehydu salicylowego wykazujących właściwości luminescencyjne w ciele stałym

Maja Skrobek, Adam Marek Pieczonka

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej, Tamka 12, 91-403 Łódź

maja.skrobek@edu.uni.lodz.pl

Celem moich badań była synteza związków, będących pochodnymi aldehydu salicylowego, do których zostały wprowadzone podstawniki alifatyczne, a powstałe produkty wykazywały właściwości luminescencyjne. Poprzez wprowadzenie długich łańcuchów alifatycznych, otrzymane związki tworzyły cienkie warstwy ciała stałego, dzięki czemu można było przeprowadzić analizę mikroskopową uzyskanych warstw (Rys. 1). Dodatkowo, związki wyjściowe zostały tak dobrane, aby każdy z nich posiadał rozbudowany układ chromoforowy, warunkujący różne właściwości emisyjne otrzymanych produktów. Luminescencja związków docelowych była wsparta zjawiskiem emisji indukowanej agregacją (AIE), co wzmocniło efekt oddawania energii w postaci promieniowania widzialnego. Zdolność do wytworzenia cienkiej, ciągłej i amorficznej warstwy ciała stałego z jednoczesnym wykazywaniem właściwości luminescencyjnych daje otrzymanym związkom możliwość ich aplikacji na matrycy innowacyjnych wyświetlaczy OLED.



Rys. 1. Porównanie właściwości filmotwórczych oraz emisyjnych zsyntezowanego związku.

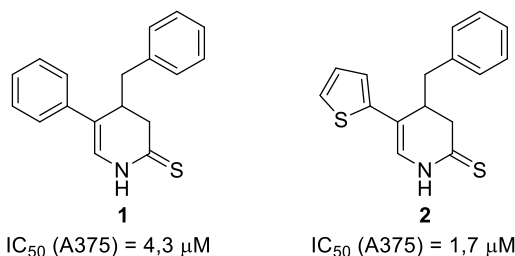
Synteza nowych γ,δ -nienasyconych δ -tiolaktamów o właściwościach przeciwnowotworowych

Maksymilian P. Chodoruk¹, Łukasz Struk¹, Magdalena Perużyńska², Jacek G. Sośnicki¹

¹Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej. lukasz.struk@zut.edu.pl

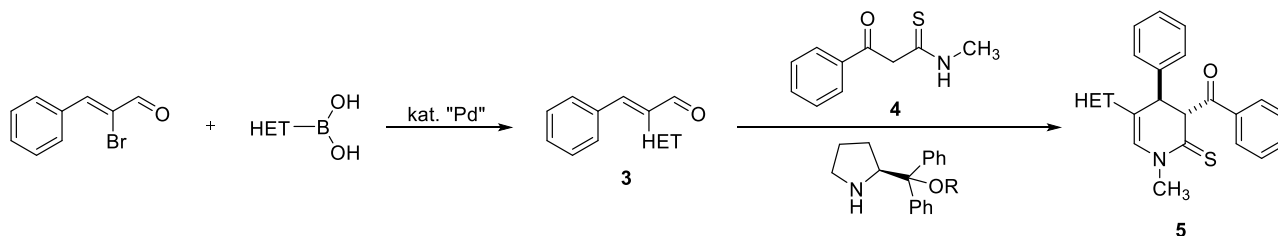
²Pomorski Uniwersytet Medyczny, Wydział Medyczny, Zakład Farmakologii Doświadczalnej i Klinicznej

Zapadalność na nowotwory złośliwe z roku na rok się pogłębia, dlatego też chemicy syntetycy cały czas pracują nad otrzymaniem związków, które mogłyby przeciwdziałać temu zjawisku. W literaturze opisanych jest bardzo wiele grup związków heterocyklicznych, które wykazują właściwości hamowania wzrostu komórek nowotworowych. Przykładem mogą być otrzymane przez nas pochodne oparte na pierścieniu γ,δ -nienasyconego δ -tiolaktamu (**1**, **2**, rys. 1) [1]. Jak wynika z danych dotyczących aktywności tych związków zastąpienie w strukturze pochodnej **1** pierścienia benzenowego pierścieniem tiofenu (**2**, rys. 1) powoduje wzrost właściwości antyproliferacyjnej wobec komórek rakowych [2]. Pokazane na rysunku 1 pochodne **1** i **2** zostały otrzymane w formie racematu na drodze addycji nukleofilowej do pierścienia 2-(tio)pirydonu [1, 2].



Rys. 1. Związki wykazujące właściwości przeciwnowotworowe.

Inspirując się obserwowanym efektem wzmocnienia aktywność antyproliferacyjnej dzięki obecności pierścienia tiofenu w strukturze tiolaktamu (**2**), ale także mając na uwadze fakt większej aktywności enancjomerów w porównaniu do otrzymanej mieszaniny racemicznej, podjęliśmy próby syntezy związków **5**, w formie pojedynczych enancjomerów, zawierających tiofen, ale także inne pierścienie heterocykliczne (rys. 2.). W niniejszym komunikacie przedstawimy wyniki prób syntezy pochodnych **5** na drodze reakcji cyklizacji, a nie addycji, jak opisano wcześniej. Realizacja tej koncepcji polegała na arylowaniu aldehydu α -bromocynamonowego w reakcji Suzukiego - otrzymaniu α,β -nienasyconych aldehydów **3**, posiadających w pozycji α fragment heterocykliczny, oraz na cyklizacji z tioamidem **4** przy użyciu chiralnych, optycznie czynnych katalizatorów prolinowych.



HET = pierścień heterocykliczny

Rys. 2. Nowa koncepcja syntezy γ,δ -nienasyconych δ -tiolaktamów na drodze cyklizacji.

[1] a) M. Perużyńska, K. Piotrowska, M. Tkacz, M. Kurzawski, Ł. Struk, A. Borzyszkowska, T.J. Idzik, J.G. Sośnicki, M. Drożdżik. *Future Med. Chem.* 2018, 10, 2395. b) M. Perużyńska, R. Birger, P. Kłos, H. Kwiecień, Ł. Struk, J.G. Sośnicki, L. Lafanechère, M. Drożdżik, *Pharmaceutics* 2025, 17, 223.

[2] M. Perużyńska, A. Borzyszkowska-Ledwig, J.G. Sośnicki, Ł. Struk, T.J. Idzik, G. Maciejewska, Ł. Skalski, K. Piotrowska, P. Łukasik, M. Drożdżik, M. Kurzawski. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 2462.

Application of chiral aminoalcohols in the synthesis of biologically important subunits

Julia Szymańska^{1,2}, Adam Marek Pieczonka¹, Marcin Palusiak³, Michał Rachwański¹

¹University of Lodz, Faculty of Chemistry, Department of Organic and Applied Chemistry,
Tamka 12, 91-403 Lodz

²University of Lodz, Doctoral School of Exact and Natural Sciences, Matejki 21/23, 90-237 Lodz

³University of Lodz, Faculty of Chemistry, Department of Physical Chemistry, Pomorska 163/165,
90-236 Lodz

julia.szymanska@edu.uni.lodz.pl

Drug resistance and the need to search for new drugs with the highest possible efficacy and the fewest side effects in the form of adverse reactions are challenges for the XXI century and are the subject of research by scientists around the world. Accordingly, research is being conducted to discover new methods of synthesizing molecules with desirable biological properties [1]. Aminoalcohols can be formed by opening reactions of oxiranes with amines. Moreover, they are highly significant group of chemical compounds with a broad spectrum of applications. Their distinctive properties enable their use, among other things, as building blocks for the synthesis of biologically active natural products, insecticides, and chiral auxiliaries in asymmetric reactions [2-4].

The project presents a series of reactions involving chiral optically pure epoxides with chiral aziridines. The application of aziridine as a nitrogen nucleophile in the reaction made it possible to carry out the oxirane opening reaction without the use of additional metal based catalysts, which allows it to be classified as "green chemistry". Importantly, it was possible to establish that the regiochemistry of the resulting product is affected by the stereochemistry of the substrates used. Followed by the selective ring opening of the resulting aziridinoalcohols using azide ions, ultimately leading to the synthesis of chiral, optically pure 1,2,3-triazole derivatives. The incorporation of the 1,2,3-triazole ring is particularly important in the studies conducted due to its bioisostericity with many commonly used pharmacophore systems (Fig. 1). In addition, as an extension of the conducted research, the regiochemistry and stereochemistry of the obtained products were confirmed by X-ray structural studies.

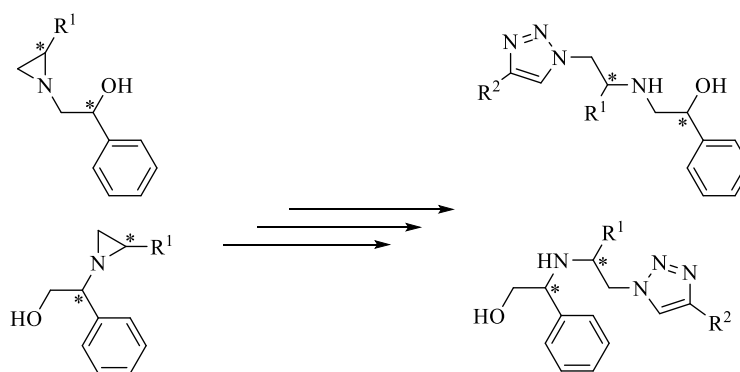


Fig. 1 Schematic representation of syntheses.

1. G. Hancu, A. Modroiu, *Pharmaceuticals*, 2022, 15, 240.
2. M. Thirumalaikumar, *Org. Prep. Proced. Int.*, 2022, 54, 1-39.
3. W. Boumzour, S. E. Youssfi, M. M. E. Hammoui, O. Maazouz, A. Nassri, A. E. Bachiri, *Journal of Molecular Structure*, 2025, 1321, 140028.
4. D. J. Ager, I. Prakash, D. R. Schaad, *Chem. Rev.*, 1996, 96, 835-876.

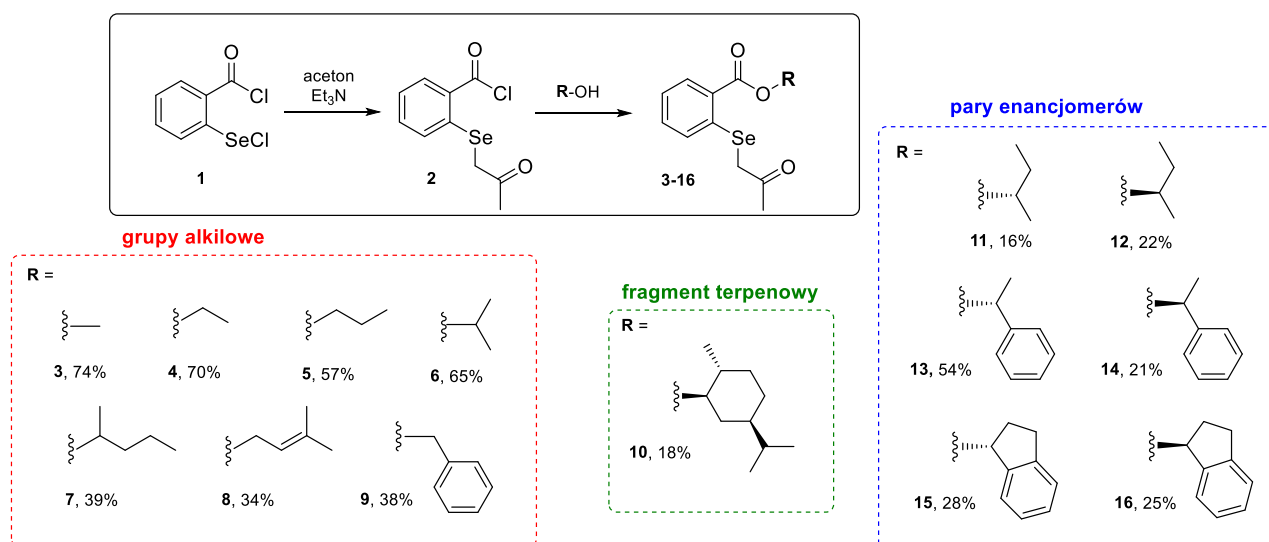
Nowe β -karbonylofenyloselenidy z grupą o-estrową jako potencjalne środki antyoksydacyjne i przeciwnowotworowe

Jacek Ścianowski,¹ Anna Laskowska,¹ Magdalena Obieziurska-Fabisiak,¹ Agata Pacuła-Miszewska,¹ Aneta Jastrzębska,¹ Angelika Długosz-Pokorska,² Katarzyna Gach-Janczak²

¹Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń. E-mail: jsch@umk.pl

²Zakład Chemii Biomolekularnej, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, ul. Mazowiecka 6/8, 92-215 Łódź

Związki selenoorganiczne są dobrze znane ze swoich unikalnych właściwości antyoksydacyjnych, przeciwnowotworowych i przeciwzapalnych. Szereg pochodnych takich jak selenidy, diselenidy czy benzizoselenazolony z uwagi na występowanie ugrupowania selenowego wykazuje zdolność do naśladowania aktywności selenoenzymów, w tym enzymu antyoksydacyjnego peroksydazy glutationowej (GPx) [1,2]. Celem prezentowanych badań było opracowanie dogodnej metody syntezy nowej grupy pochodnych selenoorganicznych, β -karbonylofenyloselenidów zawierających w pozycji *orto* ugrupowanie estrowe. W prostej syntezie “one pot” wychodząc z chlorku 2-(chloroseleno)benzoilu otrzymano szereg pochodnych selenoorganicznych modyfikowanych w grupie estrowej fragmentami alkilowymi **3-16** (Rys. 1).



Rys. 1. Synteza β -karbonylofenyloselenidów z grupą o-estrową

Otrzymane pochodne zostały przebadane pod kątem aktywności antyoksydacyjnej i oceniono ich aktywność cytotoksyczną w stosunku do linii komórek raka piersi MCF-7 i ludzkiej białaczki promielocytowej HL-60, stosując test MTT [3].

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane w ramach grantu IDUB projekt „Debiuty 3” (nr projektu: 4101.00000066).

1. A.J. Pacuła, F. Mangiavacchi, L. Sancineto, E.J. Lenardao, J. Ścianowski, C. Santi. *Curr. Chem. Biol.* **2015**, 9, 97.
2. M. Obieziurska-Fabisiak, A. J. Pacuła-Miszewska, A. Laskowska, J. Ścianowski, *Arkivoc* 2023, part v, 69.
3. A. Laskowska, A. J. Pacuła-Miszewska, M. Obieziurska-Fabisiak, A. Jastrzębska, A. Długosz-Pokorska, K. Gach-Janczak, J. Ścianowski, *Molecules* 2024, 29, 2866.

Inżynieria krystaliczna furan-2-karbohydrazonu 4-acetylopirydyny: od struktury supramolekularnej do aktywności przeciwdrobnoustrojowej

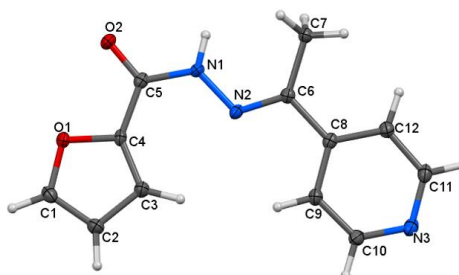
Maria Musielska, Agata Trzęsowska-Kruszyńska, Paulina Sobczak, Marcin Świątkowski

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka.

marcin.swiatkowski@p.lodz.pl

Hydrazony to klasa związków o szerokim potencjale biologicznym, których aktywność przeciwdrobnoustrojowa czyni je obiecującymi kandydatami na nowe chemioterapeutyki w dobie narastającej lekooporności [1]. Ich praktyczne zastosowanie jest jednak często utrudnione przez niekorzystne właściwości fizykochemiczne, przede wszystkim niską rozpuszczalność w wodzie, która ogranicza biodostępność [2]. Podejściem pozwalającym na przezwyciężenie tych ograniczeń jest inżynieria krystaliczna, która poprzez tworzenie wieloskładnikowych adduktów umożliwia precyzyjną modulację właściwości fizykochemicznych, co bezpośrednio przekłada się na optymalizację ich potencjału terapeutycznego [3].

Celem projektu badawczego była synteza i kompleksowa charakterystyka furan-2-karbohydrazonu 4-acetylopirydyny (rys. 1) – związku z grupy hydrazonów o niezbadanej dotąd aktywności biologicznej – oraz jego adduktów z izomerami kwasów hydroksybenzoesowego i aminobenzoowego. Struktury otrzymanych związków zostały określone przy użyciu rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej (XRD), a ich stabilność termiczną oceniono metodami różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i termogravimetrii (TG). Potencjał biologiczny zbadano w testach aktywności przeciwdrobnoustrojowej wobec modelowych szczepów bakterii (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*) i grzybów (*Aspergillus niger*, *Candida albicans*).



Rys. 1. Struktura molekularna furan-2-karbohydrazonu 4-acetylopirydyny.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że tworzenie wieloskładnikowych form krystalicznych jest efektywnym narzędziem do modulacji właściwości hydrazonów. Wykazano, że zarówno rodzaj, jak i pozycja grupy funkcyjnej w cząsteczce koformera decydują o organizacji sieci wiązań wodorowych w kryształach, co bezpośrednio przekłada się na stabilność termiczną oraz aktywność biologiczną adduktów. Związki charakteryzowały się zróżnicowaną, a w niektórych przypadkach znacząco podwyższoną aktywnością przeciwdrobnoustrojową w porównaniu do wyjściowego hydrazonu. Wyniki te otwierają nowe perspektywy w projektowaniu materiałów o potencjale farmaceutycznym.

Podziękowanie: Serdecznie podziękowania kierujemy do Pani dr hab. inż. Justyny Szulc oraz Pani mgr inż. Eweliny Sobolewskiej z Katedry Biotechnologii Środowiskowej Politechniki Łódzkiej za wykonanie badań aktywności biologicznej.

1. G. Verma, A. Marella, M. Shaquiquzzaman, M. Akhtar, M. Ali, M. Alam, J. Pharm. BioAllied Sci. 2014, 6, 69-80
2. Ł. Popiołek, Med. Chem. Res. 2017, 26, 287-301.
3. A. Surov, A. Voronin, A. Simagina, A. Churakov, S. Skachilova, G. Perlovich, New J. Chem. 2015, 39, 8614-8622.

Strojenie fluorescencji w ciele stałym pochodnych hydralazyny: badanie wpływu protonowania i efektów podstawnikowych

Agata Szkup, Krystian Koziński, Marcin Świątkowski, Tomasz Sierański,
Agata Trzęsowska-Kruszyńska

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka.

marcin.swiatkowski@p.lodz.pl

Luminoforowe materiały organiczne wykazujące silną emisję w ciele stałym odgrywają kluczową rolę w rozwoju nowoczesnych technologii, takich jak organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) i czujniki optyczne [1, 2]. Hydrazony stanowią uniwersalną klasę związków, których właściwości fotofizyczne mogą być precyzyjnie strojne poprzez modyfikacje strukturalne [3]. Chociaż mechanizmy kontroli fluorescencji oparte na protonowaniu są dobrze poznane w roztworach, ich implementacja oraz dogłębne zrozumienie w nowych układach molekularnych w stanie stałym wciąż stanowi istotne wyzwanie badawcze.

Celem niniejszych badań było systematyczne zbadanie wpływu struktury molekularnej na fluorescencję w stanie stałym serii hydrazonowych pochodnych hydralazyny. W tym celu modyfikowano podstawniki w pierścieniu benzylidenowym, syntetyzując związki z grupami o różnym charakterze elektronowym i potencjale do tworzenia wiązań wodorowych (m.in. pochodne aldehydu 4-metoksybenzoesowego, aldehydu 4-hydroksy-3-metoksybenzoesowego (waniliny), 2,3- i 2,4-dihydroksybenzaldehydu oraz aldehydu 4-dimetyloaminobenzoowego).

Analiza właściwości fotofizycznych otrzymanej serii związków ujawniła szereg zależności. Stwierdzono między innymi, że wolne zasady hydrazonowe w stanie stałym wykazują słabą emisję lub jej całkowity brak, podczas gdy ich sole chlorowodorowe charakteryzują się drastycznym wzmocnieniem intensywności fluorescencji. Dalsza analiza zależności strukturalno-właściwości wykazała, że pochodna 4-metoksybenzylidenowa posiada najintensywniejszą emisję. W przeciwieństwie do tego, obecność grupy hydroksylowej (pochodna waniliny) prowadzi do znacząco słabszej fluorescencji, co można przypisać tworzeniu międzycząsteczkowych wiązań wodorowych i wygaszaniu przez agregację (ACQ) [4]. Ponadto wprowadzenie atomu bromu skutkowało efektywnym wygaszaniem emisji.

Wyniki te dowodzą, że protonowanie jest wysoce efektywną strategią zmieniania właściwości fluorescencyjnych w tej klasie związków. Badania te dostarczają cennych wskazówek dla racjonalnego projektowania nowych materiałów opartych na hydrazonach, o dopasowanych właściwościach emisyjnych do zastosowań w optoelektronice.

1. H. Niu, J. Liu, H.M. O'Connor, T. Gunnlaugsson, T.D. James, H. Zhang, Chem. Soc. Rev. 2023, 52, 2322.
2. X. Wu, S. Ni, C.-H. Wang, W. Zhu, P.-T. Chou, Chem. Rev. 2025, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5c00021>.
3. A. Ciupa, RSC Adv. 2025, 15, 3465.
4. Y. Chen, J.W.Y. Lam, R.T.K. Kwok, B. Liu, B. Zhong Tang, Mater. Horiz. 2019, 6, 428.

Imidazo[1,5]karchloryna jako wielofunkcyjny ligand w chemii metaloorganicznej

Kinga Szydełko^a, Sebastian Koniarz^a, Piotr J. Chmielewski^a

^aUniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Polska

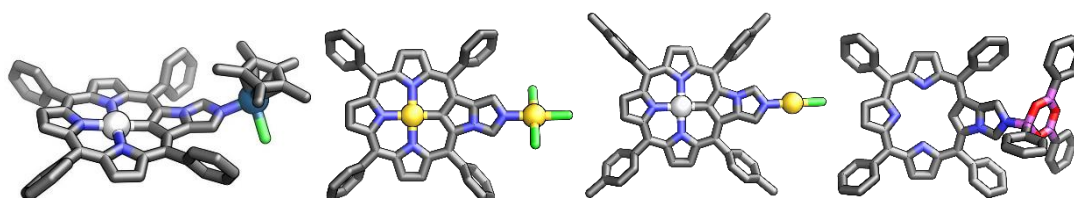
kinga.szydelko@uwr.edu.pl

Wśród makrocykli opartych na szkielecie porfiryny wyróżnia się grupę związków stanowiących jej izomery konstytucyjne, w tym struktury zawierające atomy węgla w rdzeniu makrocyklicznym – tzw. karbaporfiryny i karbaporfirynoidy. Do tej grupy należy m.in. N-odwrócona porfiryna (NCP), charakteryzująca się właściwościami koordynacyjnymi wynikającymi z unikalnej architektury pierścienia makrocyklicznego.

W obszarze chemii porfiryn duże zainteresowanie zyskały związki posiadające dodatkowe pierścienie na obwodzie tetrapirołu. Wprowadzenie kolejnego atomu donorowego, będącego fragmentem pierścienia skondensowanego, pozwala na funkcjonalizację struktury i modyfikację właściwości. W tym zakresie najbardziej interesujące wydają się być pochodne porfiryny skondensowane z pierścieniem imidazolowym [1],[2],[3].

Jak dotąd nie odnotowano doniesień o N-koordynacji fragmentu imidazolowego w układach porfiryn skondensowanych z imidazolem. Tymczasem dobrze eksponowany atom azotu w pierścieniu imidazolowym w strukturze imidazo[1,5]karchloryny (ICC) stanowi łatwo dostępne i obiecujące miejsce koordynacyjne.

W celu otrzymania ICC wykorzystano zmodyfikowaną procedurę van Leusena [2], reagując tosylometyloizocyjanian (TOSMIC) z NCP [1]. W dalszych reakcjach zbadano koordynację zewnętrznego atomu azotu wolnej zasady ICC, jak również jej kompleksów z inertnymi metalami d8 na +III stopniu utlenienia. W większości tych związków zarówno rdzeń makrocyklu, jak i zewnętrzny fragment imidazolowy są zaangażowane w koordynację jonu metalu, definiując imidazokarchlorynę jako hybrydowy system ligandowy składający się z zestawów donorów NNNC i N.



Rys. 1. Wybrane struktury związków koordynacyjnych metali z imidazo[1,5]karchloryną.

Literatura:

- [1] D. Ren, S. Koniarz, X. Li, P. J. Chmielewski; *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 4836.
- [2] A. M. van Leusen, J. Wildeman, O. H. Oldenziel; *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 1153.
- [3] J. F. Longevial, S. Clement, J. A. Wytko, R. Ruppert, J. Weiss, S. Richeter; *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 15442.

Exploration of photoluminescent properties in new coumarin-based compounds

Eliza Świętczak^{1,2}, Adam Marek Pieczonka¹, Michał Rachwalski¹

¹University of Lodz, Faculty of Chemistry, Department of Organic and Applied Chemistry,
Tamka 12, 91-403 Lodz

²University of Lodz, Doctoral School of Exact and Natural Sciences, Matejki 21/23, 90-237 Lodz
eliza.swietczak@edu.uni.lodz.pl

Coumarin and its derivatives are a fascinating group of heterocyclic compounds that not only exhibit biological activity but also possess remarkable luminescent properties.¹ To obtain them, I decided to use coupling reactions, including the Suzuki-Miyaura reaction. It's a powerful tool for forming carbon-carbon bonds. Due to the high interest in this reaction, there is a growing need for more environmentally friendly methods.²

The aim of my work is the synthesis of luminescent coumarin derivatives using modern synthesis methods. I strive to ensure that the obtained products exhibit Aggregation-Induced Emission (AIE) properties.³ This phenomenon helps solve the problem of Aggregation-Caused Quenching (ACQ) and allows materials to be used in thin-film OLED displays without requiring host-guest systems, which otherwise necessitate additional matching of a small molecule compound with an appropriate polymer compound.⁴ To examine the luminescent properties in the solid state and the film-forming abilities, I conducted a series of thin solid-state layers using the drop-casting method, later analyzing them with a digital microscope. In the next stage, I investigated the photophysical properties by studying absorption and emission in both solution and solid state. During the research, I encountered a new phenomenon that my compounds exhibit: crystal-to-crystal mechanochromism.⁵ To confirm the validity of this phenomenon in my compounds, I decided to carry out X-ray structural measurements for selected derivatives.

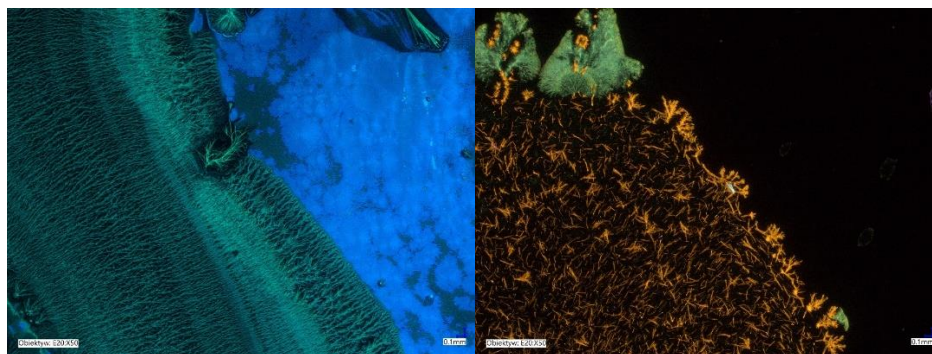


Fig. 1. Example images of layers prepared using the drop-casting method, observed under a digital microscope.

1. V. C. Basappa, S. Penubolu, D. K. Achutha, A. K. Kariyappa, J. Chem. Sci. 2021, 133, 55.
2. S. E. Hooshmand, B. Heidari, R. Sedghi, R. S. Varma, Green Chem., 2019, 21, 381.
3. J. A. Adamczyk, L. Marciniak, M. Rachwalski, A. M. Pieczonka, Monografia Kwadrans dla chemii, 2020, 13.
4. J. A. Adamczyk, A. M. Pieczonka, Monografia Kwadrans dla chemii, 2019, 16.
5. S. Yagai, T. Seki, H. Aonuma, K. Kawaguchi, T. Karatsu, T. Okura, A. Sakon, H. Uekusa, H. Ito, Chem. Mater. 2016, 28, 234-241.

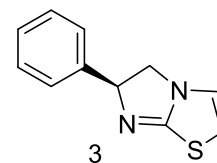
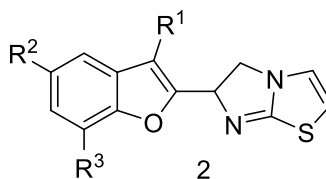
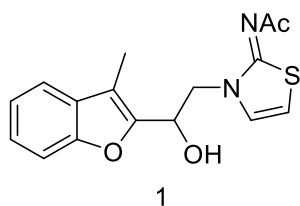
Synteza i zastosowanie tiazolowych pochodnych benzofuranu

Agnieszka Tafelska-Kaczmarek¹, Renata Kołodziejska², Marcin Kwit³¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń²Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Collegium Medicum w Bydgoszczy, Wydział Lekarski,
ul. Karłowicza 24, 85-092 Bydgoszcz³Uniwersytet Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

e-mail: tafel@umk.pl

Związki heterocykliczne bardzo często stanowią integralną część wielu produktów naturalnych oraz główny szkielet w cząsteczkach różnorodnych związków biologicznie czynnych, zarówno naturalnych jak i syntetycznych. Pochodne benzofuranu wykazują zróżnicowane właściwości biologiczne, w tym przeciwwzkrzepowe, przeciwbakteryjne, cytotoksyczne, neuroprotektoryjne, przeciwwirusowe, antymutagenne. Niektóre z nich stosowane są jako leki przeciwarteryjne i środki bakterio- i grzybobójcze. β -Aminoalkohole zawierające heterocykliczne ugrupowanie benzofuranowe mogą stanowić interesujące bloki budulcowe, chiralne ligandy oraz kluczowe produkty pośrednie w syntezie związków fizjologicznie czynnych. Kontynuując badania nad asymetryczną syntezą nowych związków heterocyklicznych² podjęto syntezę α -aminoketonów benzofuranowych zawierających różnorodne pierścienie azolowe, w tym imidazol, triazol i tiazol. Aminoketony poddano redukcji metodą asymetrycznego transferowego wodorowania (ATH) stosując kwas mrówkowy jako źródło wodoru, a związki rodu(I) z chiralnymi ligandami (*R,R*)- i (*S,S*)-TsDPEN jako katalizatory. Optycznie czynne β -aminoalkohole o konfiguracjach *R* i *S* wydzielono z wysokimi wydajnościami i enancjoselektywnością do 99%. Wszystkie racemiczne i chiralne produkty redukcji przebadano pod kątem właściwości przeciwgrzybiczych i przeciwbakteryjnych. Wśród pochodnych tiazolowych najsilniejsze właściwości przeciw grzybom *Malassezia Furfur* wykazał racemiczny 2-(2-iminotiazol-3(2*H*)-yl)-1-(3-metylobenzofuran-2-yl)etan-1-ol (1) (MIC 64 $\mu\text{g mL}^{-1}$, MBC 64 $\mu\text{g mL}^{-1}$).

β -Aminoalkohole zawierające w swojej strukturze pierścień 2-iminotiazolowy przekształcono w benzofuranowe analogi (2) Lewamizolu (3), inhibitora fosfatazy alkalicznej, ogólnoustrojowego leku przeciwrakowego stosowanego u ludzi i zwierząt, oraz w leczeniu adiuwantowym raka jelita grubego.



Podziękowanie: Dla Pani Profesor dr hab. Patrycji Golińskiej z Wydziału Nauk Biologicznych i Weterynaryjnych UMK w Toruniu za przeprowadzone badania aktywności biologicznej.

1. R. J. Nevagi, S. N. Dighe, S. N. Dighe, *Eur. J. Med. Chem.*, **2015**, 97, 561-581.

2. A. Tafelska-Kaczmarek, R. Kołodziejska, M. Kwit, B. Stasiak, M. Wypij, P. Golińska, *Materials* **13** (2020) 4080.

IPr[#] Complexes – Highly-Hindered, Sterically-Bulky Cu(I) and Ag(I) N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Characterization, and Reactivity

Greta Utecht-Jarzyńska,^{1,2} Szymon Jarzyński,¹ Md Mahbubur Rahman,² Guangrong Meng,² Roger Lalancette,² Roman Szostak,³ Michał Szostak²

¹University of Lodz, Faculty of Chemistry, Tamka 12, Łódź 91403, Poland

²Department of Chemistry, Rutgers University, 73 Warren Street, Newark, New Jersey 07102, United States

³Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, Wrocław 50383, Poland

greta.utecht@chemia.uni.lodz.pl

Sterically-hindered Metal–N-heterocyclic carbene (M–NHC) complexes are well-known as an important class of organometallic compounds widely used in transition-metal catalysis.[1] Taking into account that the steric hindrance around the metal center is one of the major effects in M–NHC catalysis, the development of new, sterically hindered M–NHC complexes is an ongoing interest in this field of research. Here, we present the synthesis and characterization of exceedingly sterically hindered, well-defined, air- and moisture-stable Cu(I) and Ag(I) complexes, [Cu(NHC)Cl] and [Ag(NHC)Cl], in the recently discovered IPr[#] family of ligands that hinge upon modular peralkylation of anilines.[2] Considering the high interest in well-defined Cu(I)–NHCs and Ag(I)–NHCs, we anticipate that this class of sterically bulky complexes will find applications in catalysis of various organic transformations.

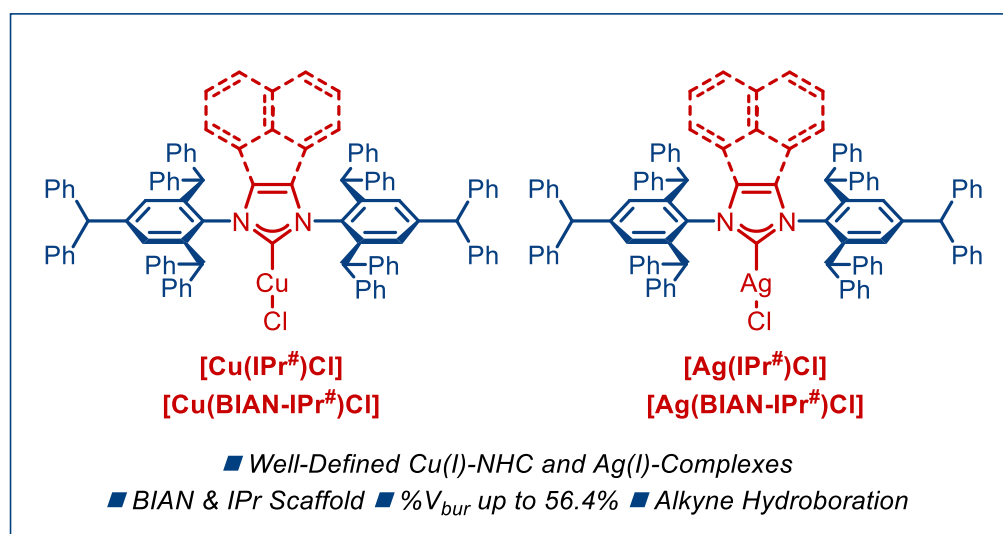


Figure 1. Cu(I)-NHC and Ag(I)-NHC Complexes of IPr[#] Ligands.

Acknowledgement: G.U.J. is grateful to the Polish National Agency for Academic Exchange for a Bekker Scholarship (BPN/BEK/2022/1/00046).

References

- (a) S. S. Bera, G. Utecht-Jarzyńska, S. Yang, S. P. Nolan, M. Szostak, *Chem. Rev.* 2025, 125, 5349; (b) Q. Zhao, G. Meng, S. P. Nolan, M. Szostak, *Chem. Rev.* 2020, 120, 1981; (c) P. Gao, M. Szostak, *Coord. Chem. Rev.* 2023, 485, 215110; (d) T. Zhou, G. Utecht-Jarzyńska, M. Szostak, *Coord. Chem. Rev.* 2024, 512, 215867.
- (a) G. Utecht-Jarzyńska, S. Jarzyński, M. M. Rahman, G. Meng, R. Lalancette, R. Szostak, M. Szostak, *Organometallics* 2024, 43, 2305; (b) Q. Zhao, G. Meng, G. Li, C. Flach, R. Mendelsohn, R. Lalancette, R. Szostak, M. Szostak, *Chem. Sci.* 2021, 12, 10583.

IPr*F – Highly Hindered, Fluorinated N-Heterocyclic Carbenes

Greta Utecht-Jarzyńska,^{1,2} Shicheng Shi,² Pengcheng Gao,² Szymon Jarzyński,¹ Md. Mahbubur Rahman,² Roger Lalancette,² Roman Szostak,³ Michal Szostak²

¹University of Lodz, Faculty of Chemistry, Tamka 12, Łódź 91403, Poland

²Department of Chemistry, Rutgers University, 73 Warren Street, Newark, New Jersey 07102, United States

³Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, Wrocław 50383, Poland

greta.utecht@chemia.uni.lodz.pl

Sterically-hindered N-heterocyclic carbenes (NHCs) have received major interest due to high stabilization of the reactive metal centers, which has paved the way for the synthesis of stable and reactive organometallic compounds with broad applications in main group chemistry, inorganic synthesis and transition-metal-catalysis.[1] Simultaneously, the introduction of fluorine atoms has attracted considerable interest in molecular design owing to the high electronegativity and the resulting polarization of carbon–fluorine bonds.[2] Herein, we present an efficient, one-pot synthesis of the first class of sterically-hindered, fluorinated N-heterocyclic carbenes and their complexes, as well as the evaluation of steric, electron-donating and π -accepting properties.[3] Considering the unique properties of carbon–fluorine bonds, we anticipate that this novel class of fluorinated carbene ligands will find widespread application in stabilizing reactive metal centers.

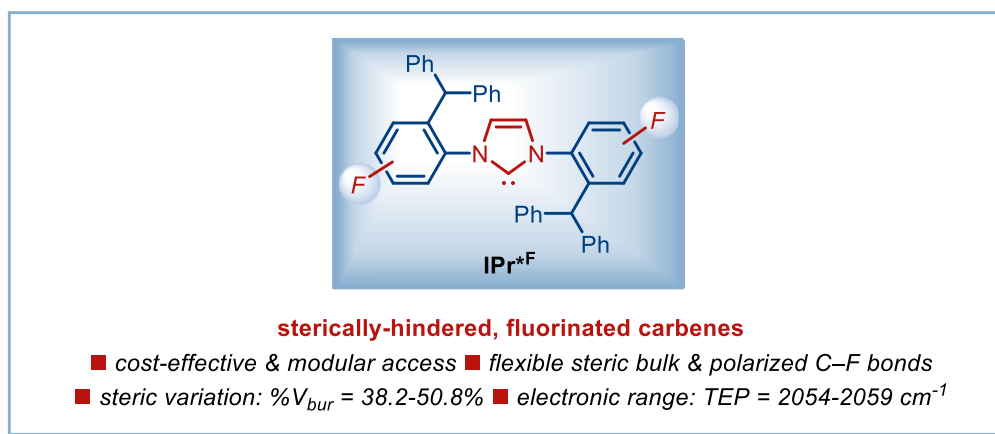


Figure 1. The first class of sterically-hindered, fluorinated N-heterocyclic carbenes.

Acknowledgement: G.U.J. is grateful to the Polish National Agency for Academic Exchange for a Bekker Scholarship (BPN/BEK/2022/1/00046).

References

- (a) S. S. Bera, G. Utecht-Jarzyńska, S. Yang, S. P. Nolan, M. Szostak, Chem. Rev. 2025, 125, 5349; (b) Q. Zhao, G. Meng, S. P. Nolan, M. Szostak, Chem. Rev. 2020, 120, 1981; (c) P. Gao, M. Szostak, Coord. Chem. Rev. 2023, 485, 215110; (d) T. Zhou, G. Utecht-Jarzyńska, M. Szostak, Coord. Chem. Rev. 2024, 512, 215867.
- (a) D. O'Hagan, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 308; (b) R. Berger, G. Resnati, P. Metrangolo, E. Weber, J. Hulliger, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 3496; (c) P. K. Mykhailiuk, Chem. Rev. 2021, 121, 1670.
- G. Utecht-Jarzyńska, S. Shi, P. Gao, S. Jarzyński, M. M. Rahman, R. Lalancette, R. Szostak, M. Szostak, Chem. Eur. J. 2024, e202402847.

Zastosowanie pochodnych kwasu fosforoditiowego w mechanochemicznej syntezie związków siarkoorganicznych

Mikołaj Walter, Agata Grobelna, Janusz Rachoń, Dariusz Witt, Sebastian Demkowicz

Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Narutowicza 11/12, 80-233
Gdańsk, Polska,
mikolaj.walter@pg.edu.pl

Pochodne kwasu fosforoditiowego znalazły zastosowanie w syntezie wielu klas związków chemicznych, w tym niesymetrycznych disulfidów i α -sulfenylowanych związków karbonylowych. Powodem takiego zainteresowania jest fakt, że pochodne te charakteryzują się szeregiem doskonałych właściwości. Przede wszystkim większość pochodnych jest krystalicznym ciałem stałym, które wykazuje dużą stabilność, co pozwala na ich długotrwałe przechowywanie. Dodatkowo, sól kwasu fosforoditiowego stanowi doskonałą grupę opuszczającą, dzięki czemu zwiększa się reaktywność sprzężonego tiolu. Co więcej, ze względu na polaryzowalność wiązania S-S, grupa opuszczająca ma ładunek ujemny, więc skoniugowana substancja znajduje się w formie tiokationu, którego obecność jest wymagana przy syntezie wielu substancji sulfenylowanych. Wreszcie, zastosowanie pochodnej kwasu fosforoditiowego umożliwia odróżnienie produktu od substratu za pomocą analizy ^{31}P NMR, a także bardzo wygodne monitorowanie postępu reakcji.¹

Związki siarkoorganiczne, zwłaszcza te zawierające wiązania S-S, odgrywają ważną rolę w wielu dziedzinach nauki, takich jak synteza nanomateriałów, rolnictwo, chemia polimerów, synteza nieorganiczna i organiczna oraz chemia farmaceutyczna. Stwierdzono, że związki zawierające wiązania siarka-siarka charakteryzują się znakomitą biokompatybilnością i łatwo ulegają rozszczepieniu przez reduktazę disiarczkową w docelowym obszarze organizmu, umożliwiając skuteczne leczenie. Jako bezpośrednio działające aktywne składniki farmaceutyczne, disulfidy są stosowane w leczeniu różnych chorób i są głównie znane ze swoich właściwości przeciwgrzybiczych i przeciwdrobnoustrojowych². Najcenniejszymi disulfidami są te niesymetryczne, zawierające centrum elektrofilowe zlokalizowane bezpośrednio na jednym z atomów siarki. Do tej pory synteza niesymetrycznych disulfidów bez generowania produktów symetrycznych jest kłopotliwa. Podczas naszych badań odkryliśmy, że jednym z rozwiązań tego problemu może być zastosowanie mechanochemii.

Mechanochemia to technika syntetyczna, która obejmuje dowolny proces, w którym reakcja jest indukowana przez zastosowanie energii mechanicznej. Najbardziej znaną zaletą takiej metodologii jest możliwość prowadzenia syntezy w ciele stałym, z pominięciem użycia jakichkolwiek rozpuszczalników. Z czysto syntetycznego punktu widzenia, mechanochemia może również przewyższać konwencjonalną syntezę w innych aspektach, takich jak skrócenie czasu reakcji przy jednoczesnym zwiększeniu ogólnej wydajności, naprzemienne ścieżki reakcji lub niższe zużycie energii. Niestety, tylko kilka dostępnych leków zostało zsyntetyzowanych przy użyciu podejścia mechanochemicznego, więc istnieje ogromna potrzeba odkrywania takich procedur syntetycznych.

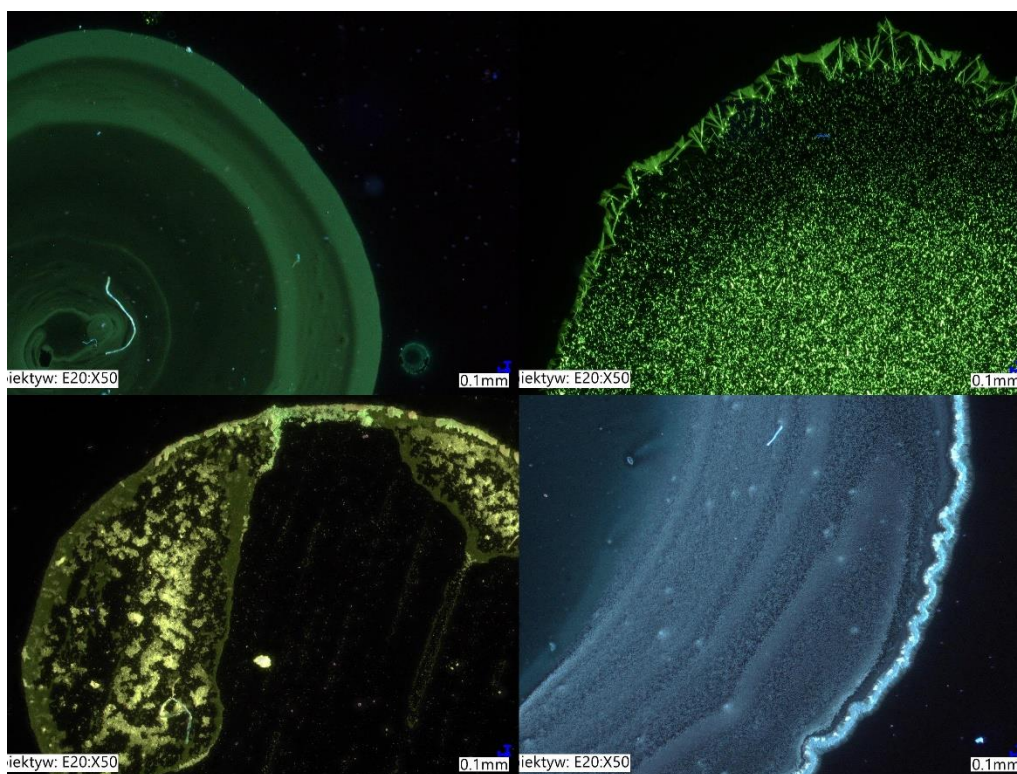
W niniejszej pracy opisujemy wydajną syntezę niesymetrycznych disulfidów i α -sulfenylowanych związków karbonylowych z wykorzystaniem podejścia mechanochemicznego, opartego na mieleniu kulowym. Podczas badań udało nam się zsyntetyzować niesymetryczne cząsteczki alkilo-alkilowe, alkilo-arylowe i arylo-arylowe, bez jakichkolwiek oznak generowania produktów symetrycznych. Udało nam się usunąć rozpuszczalnik z mieszaniny reakcyjnej, a także zmienić zasadę z trietyloaminy na bardziej przyjazny dla środowiska węglan sodu.

¹ Demkowicz, S., Rachon, J. & Witt, D. A versatile and convenient preparation of unsymmetrical diaryl disulfides. *Synthesis*, 2008, 2033–2038.

² Jacob C., A scent of therapy: pharmacological implications of natural products containing redox-active sulfur atoms *Nat. Prod. Rep.*, 2006, 23, 851-863.

**Synteza pochodnych hydrazydów kwasów karboksylowych
o właściwościach luminescencyjnych w ciele stałym****Ilona Wnuk, Adam Marek Pieczonka***Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź**ilona.wnuk@edu.uni.lodz.pl*

Celem mojego projektu było uzyskanie substancji, które wykazują właściwości luminescencyjne poprzez wykorzystanie reakcji hydrazydów kwasów karboksylowych z wybranymi związkami karbonyłowymi, takimi jak odpowiednie aldehydy i ketony. Wykorzystanie takich związków wyjściowych pozwoliło na otrzymanie hydrazonów hydrazydowych oraz pochodnej pirazolu, które wykazują właściwości luminescencyjne w ciele stałym, co może być spowodowane zjawiskiem emisji indukowanej agregacją cząsteczek. Następnie wykonano badania właściwości filmotwórczych uzyskanych pochodnych poprzez wykonanie szeregu cienkich warstw za pomocą metody nanoszenia kropli. Cienkie warstwy ciała stałego analizowane były z wykorzystaniem metod mikroskopowych, co pozwoliło określić ich potencjalną przydatność w elektronice organicznej.



Rys. 1. Zdjęcia warstw związków prezentowanych w projekcie oglądane w powiększeniu 50-krotnym naświetlane światłem UV 360-380 nm.

Badania zostały zrealizowane dzięki wsparciu finansowego Uniwersytetu Łódzkiego w ramach Studenckich Grantów Badawczych.

Katalizowana kompleksami Pd(0) synteza 2,3- i 3,4-nienasyconych O-glikozydów

Anna Zawisza, Robert Kołodziuk, Aloïs Chenet, Dominika Rynkiewicz

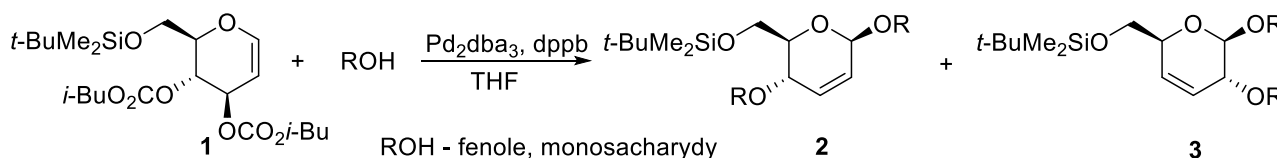
Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej, ul. Tamka 12, 91-403 Łódź

anna.zawisza@chemia.uni.lodz.pl

Nienasycone glikozydy, nazywane również pseudoglikalami, stanowią istotne związki pośrednie w chemii węglowodanów. Dzięki swojej strukturze wykorzystywane są w tworzeniu wielu biologicznie aktywnych związków naturalnych.¹ Dodatkowo, obecność wiązania podwójnego w tego typu pochodnych stwarza możliwość łatwej modyfikacji za pomocą reakcji takich jak epoksydacja, uwodornienie, hydroaminowanie czy dihydroksylacja.

Tradycyjnie ich otrzymywanie opiera się na reakcji Ferrier, która jednakże wiąże się z licznymi ograniczeniami – wymaga stosowania katalizatora w ilościach stechiometrycznych oraz nadmiaru nukleofila, a także odbywa się w dość drastycznych warunkach reakcyjnych. W rezultacie wydajność procesu bywa niska, a kontrola stereoselektywności ograniczona.² W związku z powyższym poszukuje się bardziej skutecznych metod syntezy tych związków, szczególnie opartych na łagodnych i bardziej selektywnych układach katalitycznych. Jednym z obiecujących rozwiązań są reakcje katalizowane kompleksami Pd(0),³ które oferują wysoką regiospecyficzność i stereoselektywność, przebiegając jednocześnie w neutralnych warunkach.

W prezentowanych badaniach zastosowano strategię syntezy opartą na wykorzystaniu węglowodanowych prekursorów układu π -(allilo)palladowego w reakcji Trosta-Tsuji.⁴ W opracowanej metodzie jako substraty wykorzystano pochodne D-glukalu, natomiast fenole oraz monosacharydy zawierające wolne grupy hydroksylowe pełniły rolę nukleofili (Schemat 1).



Rys. 1. Synteza 2,3- i 3,4-nienasyconych O-glikozydów.

1. R. V. Stick, S. J. Williams, Carbohydrates: the essential molecules of life, Elsevier, Amsterdam, 2009.
2. R. J. Ferrier, N. Prasad, J. Chem. Soc. C 1969, 570.
3. J. Tsuji, Palladium Reagents and Catalysts. Innovations in Organic Synthesis, John Wiley & Sons 1999.
4. A. Kubiak, R. Kołodziuk, S. Porwański, A. Zawisza, Carbohydr. Res. 2015, 417, 34.

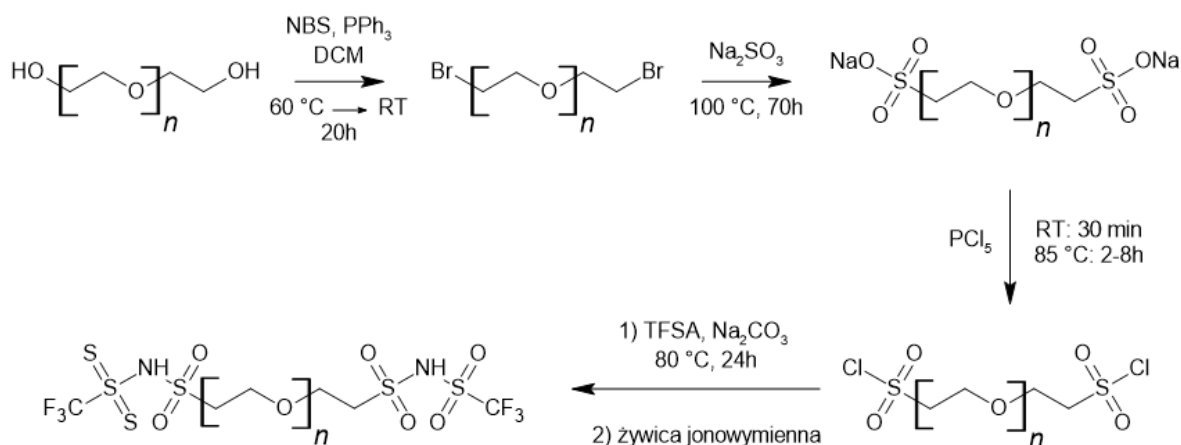
Opracowanie metody otrzymywania oksyetylenowych pochodnych bis(trifluorometylosulfonylo)imidu

Wiktorja Zieńkowska, Maciej Malinowski, Hanna Krawczyk, Marcin Poterała

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej.

wiktorja.zienkowska.stud@pw.edu.pl

Przedmiotem naszych prac była synteza związków, będących pochodnymi bis(trifluorometylosulfonylo)imidu, zawierających w swojej strukturze łańcuch oksyetylenowy oraz dwie grupy trifluorometylosulfonyloimidowe. Związki te otrzymano w kilkuetapowej syntezie, w której substratami były handlowo dostępne terminalne glikole oksyetylenowe. W pierwszym etapie związki te reagowały z *N*-bromosukcynoimidem i trifenylofosfiną, w wyniku czego powstawały dibromki organiczne, na które następnie działano wodnym roztworem siarczanu (IV) sodu, otrzymując sulfoniany sodowe. W kolejnych etapach sole te poddawano działaniu pentachloru fosforu w podwyższonej temperaturze, a uzyskane w ten sposób chlorki sulfonylowe przekształcano w docelowe imidy z użyciem bis(trifluorometylosulfonylo)imidku sodu oraz żywicy jonowymiennej.



Rys. 1. Schemat syntezy pochodnych bis(trifluorometylosulfonylo)imidu

Stosując opisaną powyżej metodę, zsyntezowano związki o różnej długości łańcucha oksyetylenowego, w których $n=1-3$. Obecność łańcucha oksyetylenowego w strukturze syntezowanych pochodnych imidowych powinna poprawić ich rozpuszczalność w matrycy polimerowej. Dzięki temu otrzymane związki mogą być potencjalnie używane jako ligandy kleszczowe, stosowane do modyfikacji parametrów fizykochemicznych roztworów stałych typu polimer-związek jonowe. Efekt ten może być osiągnięty poprzez zmianę jakościową i ilościową zawartości fazy krystalicznej i amorficznej.

Struktury wszystkich otrzymanych związków potwierdzono metodami spektroskopowymi ^{13}C NMR, ^1H NMR, FT-IR oraz spektrometrii mas.

Praca została sfinansowana z grantu wewnętrznego dla pracowników Politechniki Warszawskiej wspierającego prowadzenie działalności naukowej w dyscyplinie Nauki Chemiczne w ramach konkursu NChem.5.

1. W. Zieńkowska, Politechnika Warszawska. 2024
2. T.-H. Chen, A. Schneemann, R.A. Fischer, S. M. Cohen, Dalton Trans. 2016, 45 (7), 3063–3069
3. U. Lüning, R. Baumstark, M. Müller, Liebigs Annalen der Chemie. 1991 (10), 987–998

67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



S02

CHEMIA NIEORGANICZNA, KOORDYNACYJNA I KATALIZA

Techniki synchrotronowe w analizie złożonych układów bionieorganicznych

Maciej Kozak^{1,3}, Ewa Banachowicz¹, Michał Taube¹, Daria Wojciechowska¹,
Karolina Rucińska^{1,2}, Joanna Maksim^{1,2}, Wojciech Kwiatek², Ahmet Kertmen¹,
Joanna Sławek³, Agnieszka Klonecka³, Michał Rawski³, Michał Nowakowski⁴

¹*Zakład Fizyki Biomedycznej, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań*

²*Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk, Kraków*

³*Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego „Solaris”, Uniwersytet Jagielloński, Kraków*

⁴*Faculty of Science, Paderborn University, Paderborn, Germany*

mkozak@amu.edu.pl

Promieniowanie synchrotronowe od ponad pół wieku wykorzystywane jest do charakterystyki szerokiej gamy materiałów, poczynając od układów biologicznych skończywszy na typowych ciałostanowych strukturach nieorganicznych. Początkowo dostęp do metod badawczych bazujących na promieniowaniu synchrotronowym był ograniczony tylko do kilku ośrodków na świecie, jednak obecnie w Europie dostępnych dla użytkowników jest kilkanaście tego typu ośrodków, w tym znajdujące się w Krakowie - Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego „Solaris”.

Szczególnym typem układów, które niejednokrotnie sprawiają znaczne problemy w charakterystyce strukturalnej są złożone układy bionieorganiczne. Zwykle zaliczamy do nich kompleksy metali lub klastrów związków nieorganicznych z białkami lub peptydami. Szerszym i bardziej złożonym ujęciem tego problemu są interakcje nanostruktur nieorganicznych z układami biologicznymi, czego przykładem są między innymi oddziaływania nanocząstek metalicznych lub tlenków metali z białkami lub peptydami uwikłanymi w procesy amyloidogenezy. Warto podkreślić, że nanometryczne i mikrometryczne frakcje nieorganicznych pyłów zawieszonych (PM 1.0 i PM2.5) uważa się za jedną z przyczyn chorób nowotworowych lub neurodegeneracyjnych. Aby skutecznie scharakteryzować ich bezpośrednie oddziaływanie z układami biologicznymi często połączyć należy szereg komplementarnych technik badawczych, takich jak małokątowe rozpraszanie promieniowania synchrotronowego (SAXS), rentgenowską spektroskopię absorpcyjną (XAS), kriomikroskopię elektronową, zaawansowane techniki spektroskopii w podczerwieni czy mikrotomografię rentgenowską. Dlatego w ramach wykładu omówiona zostanie wykorzystanie tych technik w analizie struktury szeregu kompleksów metali (Zn, Cu, itp.) oraz nanocząstek metalicznych z białkami uwikłanymi w procesy neurodegeneracyjne (choroba Alzheimera, prionozy czy amyloidoza typu islandzkiego).

Osobnym aspektem, który również poruszony będzie podczas prezentacji jest budowa i obecne możliwości pomiarowe linii synchrotronowej SMAUG dedykowanej do badań SAXS w NCPS „Solaris”. Infrastruktura ta poszerzy zakres dostępnych metod badawczych w polskim synchrotronie i umożliwi charakterystykę strukturalną szeregu układów biologicznych, nowych materiałów i nanoukładów w różnych warunkach temperatury i ciśnienia.

Podziękowanie: prezentowane wyniki badań w części uzyskane zostały w ramach projektów badawczych OPUS (2021/41/B/ST4/03807, 2017/27/B/ST4/00485, 2014/15/B/ST4/04839) finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki. Konstrukcja linii synchrotronowej SAXS w NCPS „Solaris” finansowana jest w ramach projektu MNiSW (IA/SP/564156/2023) koordynowanego przez Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.



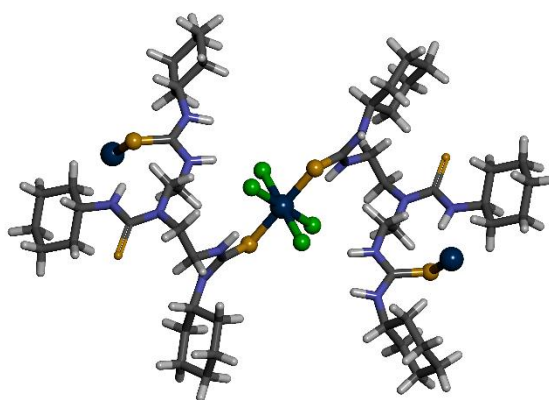
Badania kompleksów metali z zastosowaniem absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej

Aleksandra Drzewiecka-Antonik, Anna Wolska, Paweł Rejmak, Marcin Klepka

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 02-668 Warsaw, Poland

adrzew@ifpan.edu.pl

Absorpcyjna spektroskopia rentgenowska jest unikatowym narzędziem umożliwiającym wgląd w strukturę elektronową i atomową m.in. kompleksów metali. W przeciwieństwie do rentgenowskiej analizy strukturalnej, wykorzystującej dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego, badany związek nie musi być w stanie krystalicznym, więcej, może być w stanie ciekłym, co zwiększa zakres fizycznej postaci analizowanych kompleksów. Widmo XANES (ang. *X-ray Absorption Near Edge Structure*) dostarcza informacji o stopniu utlenienia absorbującego atomu i przestrzennym rozmieszczeniu ligandów wokół absorbującego kationu metalu. Analiza widma EXAFS (ang. *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) pozwala na wyznaczenie odległości pomiędzy atomem absorbującym a atomami go otaczającymi. Dodatkowo dostarcza informacji o liczbie koordynacyjnej i rodzaju najbliższych sąsiadów w otoczeniu atomu absorbującego. Korelacja tych informacji z danymi z innych metod eksperymentalnych (jak spektroskopia IR, UV-Vis, EPR czy analiza termiczna) i włączenie do badań obliczeń DFT oraz XANES, pozwala na przeprowadzenie charakteryzacji strukturalnej bioaktywnych kompleksów metali przejściowych [1-3]. Nasza grupa od ponad 10 lat zajmuje się wyznaczaniem struktury cząsteczek wybranych kompleksów (patrz przykład - Rys. 1) i jej wpływu na właściwości biologiczne. Wprowadzając kolejne zmiany w strukturze wyjściowego ligandu dążymy do uzyskania kompleksów o pożądanej aktywności biologicznej.



Rys. 1. Polimeryczna struktura kompleksu Pt(IV) z pochodną tiomocznika wyznaczona dla amorficznego kompleksu.

Niezwykle pomocnym w naszych badaniach było opracowanie metodologii charakteryzacji strukturalnej związków niekrystalicznych [1]. Umożliwiło nam to badanie kompleksów miedzi, srebra czy platyny z pochodnymi kumaryny lub tiomocznika w postaci mikrokrystalicznych proszków i roztworów [1-3]. Poprzez staranny dobór metalu i liganda organicznego zmieniamy właściwości kompleksu, takie jak stabilność czy rozpuszczalność, co może zwiększyć pożądaną aktywność cytotoksyczną związku i zmniejszyć jego toksyczność dla komórek zdrowych.

1. M.T Klepka, A.Drzewiecka-Antonik, A. Wolska, P. Rejmak, M. Struga, Chem. Phys. Lett. 2018, 691, 190.
2. A. Drzewiecka-Antonik, P. Rejmak, M. Klepka, A. Wolska, A. Chrzanowska, M. Struga, J. Inorg. Biochem. 2020, 212 111234.
3. A. Drzewiecka-Antonik, A. Wolska, P. Rejmak, D. Szulczyk, A. Maximenko, M. Klepka, Synchrotron Radiation In Natural Science 2025, 25, 64.

Spektroskopia oscylacyjna i obliczenia DFT kompleksów Pt(II) i Pd(II) z pochodnymi 7-azaindolu: identyfikacja izomerii *cis/trans* oraz różnej orientacji grupy aldehydowej

Barbara Morzyk-Ociepa

Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych, Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie,
Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

b.morzyk@ujd.edu.pl

Pochodne 7-azaindolu to interesujące ligandy N-donorowe w chemii koordynacyjnej, które zdolne są do tworzenia trwałych kompleksów z jonami metali z grupy platynowców. W prezentowanych badaniach przedstawiono wyniki analiz strukturalnych, spektroskopowych (FT-IR, Raman) oraz teoretycznych (DFT - teoria funkcjonału gęstości) dla mono- i dinuklearnych kompleksów Pt(II) i Pd(II) z pochodnymi 7-azaindolu, w tym 7-azaindolo-3-karbaldehydu [1, 3 - 7].

Szczególną uwagę poświęcono identyfikacji izomerii geometrycznej w związkach kompleksowych (*cis-/trans*-[MCl₂(L)₂]) oraz różnej orientacji grupy aldehydowej względem pierścienia azaindolowego. Dzięki zastosowaniu spektroskopii oscylacyjnej oraz obliczeń DFT możliwe było jednoznaczne rozróżnienie izomerów *cis* i *trans*, na podstawie charakterystycznych pasm odpowiadających drganiom rozciągającym M–N i M–Cl, a także obserwacja efektów rotacji grupy –CHO, widocznych w zakresie częstości drgań rozciągających C=O.

Zaobserwowane przesunięcia pasm i zmiany ich intensywności korelują z wynikami badań krystalograficznych (XRD), potwierdzając obecność różnych konformerów w stanie stałym [2, 4, 5, 7, 8]. Dla wybranych układów molekularnych przedstawiono również wyniki badań ich aktywności biologicznej. Uzyskane dane umożliwiają lepsze zrozumienie zależności pomiędzy strukturą a właściwościami badanych kompleksów i mogą stanowić punkt wyjścia do dalszych badań nad ich potencjałem biologicznym.

Podziękowanie: Autorka dziękuje Wrocławskiemu Centrum Sieciowo-Superkomputerowemu za udostępnienie zasobów obliczeniowych, które umożliwiły realizację obliczeń DFT przedstawionych w badaniach.

1. K. Szmigiel-Bakalarz, D. Kłopotowska, J. Wietrzyk, M. Malik, B. Morzyk-Ociepa, *Molecules* 2024, 29(24), 5909.
2. W. Mucha, J. Bąkiewicz, M. Malik, B. Morzyk-Ociepa, *Crystals* 2024, 14(7), 631.
3. K. Szmigiel-Bakalarz, M. Nentwig, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, B. Filip-Psurska, B. Morzyk-Ociepa, *J. Mol. Struct.* 2020, 1203, 127441.
4. K. Dysz, K. Szmigiel-Bakalarz, M. Nentwig, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, E. Turlej, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, *Polyhedron* 2019, 173, 114136.
5. B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel-Bakalarz, M. Nentwig, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, E. Turlej, J. Wietrzyk, D. Michalska, *Inorg. Chem. Acta* 2019, 490, 68.
6. K. Dysz, M. Malik-Gajewska, J. Banach, B. Morzyk-Ociepa, *J. Mol. Struct.* 2019, 1181, 444.
7. B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel, I. Turowska-Tyrk, M. Malik-Gajewska, J. Banach, J. Wietrzyk, *Polyhedron* 2018, 153, 88.
8. B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, *J. Mol. Struct.* 2017, 1128, 186.



Reforming parowy etanolu: mechanizmy powstawania depozytów węglowych i strategię ich ograniczania

Magdalena Greluk¹, Marek Rotko¹, Grzegorz Słowik¹, Sylwia Turczyniak-Surdacka², Gabriela Grzybek³

¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

²Uniwersytet Warszawski, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa

³Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

magdalena.greluk@mail.umcs.pl

Wodór, zgodnie z wieloma prognozami, stanie się jednym z kluczowych elementów przyszłego miksu energetycznego, odgrywając istotną rolę w procesie dekarbonizacji i przechodzenia do gospodarki niskoemisyjnej. W przypadku produkcji z biomasy lub energii elektrycznej pochodzącej ze źródeł odnawialnych, wodór stanowi zrównoważone paliwo oraz nośnik energii o dużym potencjale w kontekście przyspieszenia transformacji energetycznej. Zrównoważoną alternatywą dla produkcji wodoru jest modyfikacja istniejących technologii reformingu parowego w taki sposób, aby zamiast konwencjonalnego surowca, jakim jest gaz ziemny (metan), wykorzystywały one surowce pochodzące z biomasy, takie jak bioetanol czy eter dimetylowy. Na szczególną uwagę zasługuje reforming parowy etanolu, który łączy korzyści wynikające z dostępności bioetanolu produkowanego na dużą skalę z biomasy lignocelulozowej z wysoką wydajnością konwersji wodoru przy zastosowaniu konwencjonalnych katalizatorów. Proces ten charakteryzuje się relatywnie niską temperaturą operacyjną, wysoką selektywnością i możliwością integracji z istniejącą infrastrukturą paliwową. W praktyce do reformingu etanolu stosowane są najczęściej katalizatory oparte na metalach szlachetnych (np. Pt, Ru) ze względu na ich wysoką aktywność i stabilność, choć tańszą alternatywą są katalizatory niklowe i kobaltowe. Ich szersze zastosowanie ogranicza jednak podatność na dezaktywację wskutek tworzenia się depozytów węglowych [1, 2]. Węgiel może pogarszać wydajność katalizatora na kilka sposobów: (1) może tworzyć silnie chemisorbowaną monowarstwę lub fizycznie adsorbować się w formie wielowarstwowej, blokując dostęp substratów do aktywnych centrów metalu; (2) może całkowicie otaczać cząstki metalu, czyniąc je nieaktywnymi; (3) może zatykać mikro- i mezopory, ograniczając dyfuzję substratów do wewnętrznych aktywnych krystalitów; lub (4) włóknisty węgiel rozwijający się w porach może wywierać mechaniczne naprężenia na strukturę nośnika, co może prowadzić do jego pęknięcia, dezintegracji katalizatora, a w konsekwencji do zatkania przestrzeni reakcyjnych w reaktorze. Powstawanie węgla w warunkach reformingu parowego etanolu zachodzić może w wyniku reakcji rozkładu etanolu, aldehydu octowego, metanu, polimeryzacji etylenu oraz reakcji Boudouarda. Intensywność tych reakcji zależy od zastosowanego katalizatora i warunków procesu, a ich ograniczenie jest kluczowe dla opłacalności reformingu parowego etanolu. Spadek aktywności katalizatora nie koreluje liniowo z ilością powstałego węgla, co wynika z jego zróżnicowanej morfologii i stopnia uporządkowania. Regeneracja katalizatora — zwykle przez zgazowanie węglowych osadów (O₂, CO₂, H₂O lub H₂) — zależy od struktury i rozmieszczenia węgla oraz właściwości katalizatora [3, 4].

Podziękowanie: Praca powstała w wyniku realizacji projektów badawczych o nr 2015/19/D/ST5/01931 oraz 2021/43/D/ST4/03016 finansowanych ze środków Narodowego Centrum Nauki.

1. P. Comendador, J. Alvarez, M. Cortazar, L. Santamaria, M. Olazar, G. Lopez, Fuel 2025, 399, 135681

2. J. Valecillos, S. Iglesias-Vázquez, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo, Fuel 2025, 385, 134082

3. M. D. Argyle, C. H. Bartholomew, Catalysts 2015, 5, 145

4. S. A. Theofanidis, V. V. Galvita, H. Poelman, R. Batchu, L. C. Buelens, C. Detavernier, G. B. Marin, Appl. Catal. B. 2018, 239, 502.

Zastosowanie katalizatorów opartych na metalach przejściowych w reakcjach uwodornienia na granicy trzech faz

Sara Moczulska¹, Weronika Rybińska¹, Adam W. Augustyniak², Rahma Abid¹, Bartosz Zawadzki¹,
Mirosław Krawczyk¹, Grzegorz Słowik³, Krzysztof Matus⁴, Anna Śrębowata¹

¹*Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa*

²*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

³*Katedra Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031, Lublin*

⁴*Laboratorium Badania Materiałów, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice*

asrebowata@ichf.edu.pl

Katalityczne uwodornienie, jako jeden z etapów, w syntezie wysokowartościowych substancji chemicznych, leków i witamin, często wymaga gwałtownych transformacji chemicznych, tłumienia ścieżek pobocznych, przy jednoczesnym zachowaniu selektywności do określonych grup funkcyjnych współistniejących w tej samej cząsteczce. Przykładem tego typu reakcji jest selektywne uwodornienie jednego z wiązań podwójnych ($C=C$ lub $C=O$) w cząsteczkach α,β -nienasyconych aldehydów. Chemoselektywne uwodornienie nadal pozostaje trudne do przeprowadzenia na katalizatorach heterogenicznych, szczególnie w warunkach przepływowych. Z tego też względu, badania skoncentrowane na udoskonalaniu istniejących katalizatorów heterogenicznych, a przede wszystkim na opracowywaniu nowych, są niezbędne do spełnienia wymagań dążących do opracowania bardziej ekologicznych i zrównoważonych procesów technologicznych.

W ten nurt wpisują się nasze prace skupione na poszukiwaniu nowych, łatwo dostępnych, a przede wszystkim wydajnych, w reakcji selektywnego uwodornienia na granicy trzech faz, katalizatorów opartych na łatwo dostępnych metalach przejściowych jak np. Ni, Cu, Co. Reakcje katalitycznego uwodornienia na granicy fazy gazowej, ciekłej i stałej są prowadzone w wysokociśnieniowym reaktorze przepływowym.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane w ramach projektu OPUS 25 nr2023/49/B/ST8/00872 Narodowego Centrum Nauki



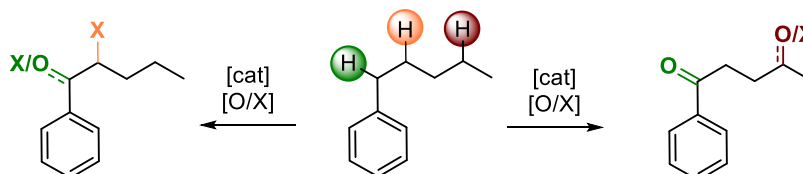
**Katalizatory porfiryneowe jako użyteczne narzędzie
w regioselektywnej bifunkcjonalizacji aryloalkanów**

Karolina Hurej, Jakub Sukiennik, Dominika Elmerych, Audrey Pranowo, Kinga Szydełko,
Sylwester Domański

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,

e-mail: karolina.hurej@uwr.edu.pl

Bifunkcjonalizacja aryloalkanów, tj. wprowadzenie dwóch grup funkcyjnych do prostego związku organicznego, jest bardzo ekonomiczną i przyjazną dla środowiska metodą modyfikacji prostych związków organicznych. Możliwość bezpośredniej i regioselektywnej bifunkcjonalizacji cząsteczek zawierających kilka podobnych wiązań C(sp³)-H może być bardzo przydatna w syntezie organicznej.¹ Wynika to z wszechobecności motywu alkanowego w produktach naturalnych i powszechnych syntetycznych blokach budulcowych. Może to ułatwić modyfikację wielu istniejących leków lub innych związków biologicznie czynnych oraz tworzenie nowych aktywnych składników farmaceutycznych (API).^{1,2} Co więcej, bifunkcjonalizacja oparta na niskotoksycznych, niedrogich i łatwo dostępnych katalizatorach, zawierających metale 3d-elektronowe jest niezwykle przydatnym narzędziem w syntezie złożonych związków organicznych.² Katalizatory, bazujące na szkielecie porfiryn odgrywają ważną rolę w reakcjach utleniania i halogenowania alkanów.⁴ Ich istotną zaletą, która ułatwia wykorzystanie kompleksów tych makrocycli, jako wydajnych katalizatorów do funkcjonalizacji wiązania C-H,^{1,5} jest między innymi dobre dopasowanie liganda do dużej grupy substratów zawierających różnorodne grupy funkcyjne. Pozwala to na osiągnięcie zarówno dobrej wydajności przeprowadzanych modyfikacji, jak i wysoką regioselektywność.



Rys. 1. Regioselektywna bifunkcjonalizacja aryloalkanów.

Dlatego nasza metoda bazuje na prostych katalizatorach opartych na szkielecie porfiryńowym i jonach manganu, a kontrola regioselektywności w reakcji bifunkcjonalizacji aryloalkanów możliwa jest dzięki modyfikowaniu środowiska reakcji.^{5,6} Opracowanie bezpośredniej drogi do 1,4-diketonów jest przykładem użyteczności tej metody.⁵ Związki 1,4-dikarbonylowe mogą być ważnymi syntetycznymi półproduktami, między innymi, w syntezie pięcioczłonowych heterocykli. Co więcej, nasz protokół wykorzystuje (diacetoksyjodo)benzen i wodę jako główny rozpuszczalnik, dzięki czemu jest to metoda tania i przyjazna dla środowiska. Ponadto, nasze podejście pokazuje, że złożone procesy mogą być przeprowadzane bezpośrednio i regioselektywnie w odpowiedniej mieszaninie rozpuszczalników, przy użyciu prostych i łatwo dostępnych katalizatorów i tanich substratów.

Badania finansowane dzięki grantom z Narodowego Centrum Nauki (2019/35/D/ST4/00361 i 2023/51/B/ST4/01556).

1. H. Lu and X. P. Zhang, *Chemical Society Reviews*, 2011, 40, 1899.
2. G. Anusree, P. S. Devi and G. Anilkumar, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2024, 366, 3963.
3. R. Sharma, S. Pandey, M. Mohit and D. S. Rawat, *Tetrahedron*, 2025, 171, 134416.
4. S. Sau, K. M. Das, B. Mondal and A. Thakur, *The Journal of Organic Chemistry*, 2024, 89, 7095.
5. J. Sukiennik, A. Pranowo, S. Domański and K. Hurej, *Chemical Communications*, 2023, 59, 1149.
6. D. Elmerych, K. Szydełko, A. Pranowo and K. Hurej, submitted

Projektowanie i badanie bioaktywnych połączeń koordynacyjnych jonów metali bloku d

Mariusz Makowski

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Chemii Bionieorganicznej, ul W.Stwosza 63, 80-308 Gdańsk.
mariusz.makowski@ug.edu.pl

Oporność na środki przeciwdrobnoustrojowe (ang. *antimicrobial resistance* - AMR) oraz nowotwory stanowią dwa z najpoważniejszych wyzwań zdrowotnych na świecie. AMR przyczyniła się w 2019 roku do 4,95 miliona zgonów na całym świecie. Brak nowych klas antybiotyków pogłębia ten kryzys, ponieważ większość opracowywanych leków to pochodne już istniejących związków. Połączenia koordynacyjne jonów metali stanowią obiecującą alternatywę, ponieważ oddziałują one na inne obszary chemiczne niż tradycyjne cząsteczki organiczne. Podobnie w przypadku nowotworów, które są główną przyczyną zgonów wśród osób poniżej 70. roku życia na całym świecie, problemem są oporność na leki oraz poważne skutki uboczne, szczególnie w zaawansowanych stadiach choroby. Związki oparte na jonach metali przejściowych, takich jak ruten (Ru), rod (Rh) czy iryd (Ir), pojawiają się jako alternatywa dla leków platynowych, takich jak cisplatyna, oferując nowe mechanizmy działania, mniejszą toksyczność i lepszą selektywność¹.

W tej prezentacji przedstawione zostaną wyniki badań prowadzonych w naszym laboratorium nad przeciwnowotworową i przeciwdrobnoustrojową aktywnością związków koordynacyjnych jonów metali bloku d z bioaktywnymi ligandami. Przykładowo, nasze wcześniejsze badania wskazują na terapeutyczny potencjał połączenia koordynacyjnego Rh(III) z bipirydylosulfonamidem. Otrzymany związek wykazał selektywną cytotoksyczność wobec komórek raka piersi (SKBr3) przy minimalnym wpływie na zdrowe komórki nabłonkowe (HB2)². Związki te zaburzały funkcjonowanie mitochondriów, upośledzały migrację komórek i modulowały kluczowe szlaki, takie jak Rac1/VASP, co świadczy o ich zdolności do selektywnego oddziaływania na komórki nowotworowe. W naszych najnowszych nieopublikowanych jeszcze badaniach wykazano również ich selektywną aktywność przeciwgrzybiczą.

1. M. Kowalik, J. Masternak, M. Olszewski, N. Maciejewska, K. Kazimierczuk, J. Sitkowski, A. M. Dąbrowska, A. Chylewska, M. Makowski, *Inorg. Chem.*, 2024, **63**, 1296–1316.

2. I. Audzeyenka, A. Piwkowska, D. Rogacka, M. Makowski and M. Kowalik, *J. Med. Chem.*, 2024, **67**, 21364-21379.



Metalloorganiczne fosfo-induktory ferroptozy lekoopornych komórek nowotworowych (Organometallic phospho-inducers of drug-resistant cancer cells' ferroptosis)

Urszula K. Komarnicka¹, Daria Wojtala¹, Sandra Kozieł¹, Magdalena Szmitka¹, Ewa Błaszczyk², Barbara Pucelik³, Agata Barzowska - Gogola³, Agnieszka Kyzioł⁴, Ewelina Waglewska⁵, Urszula Bazylińska⁵, Grzegorz Adamczuk⁶, Paulina Miziak², Pavel Kopeč⁷, Victor Sebastian⁸

¹ Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Wrocław, Poland

² Department of Biochemistry and Molecular Biology, Faculty of Medical Sciences, Medical University of Lublin, Lublin, Poland

³ Łukasiewicz Research Network, Kraków Institute of Technology, Kraków, Poland

⁴ Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland

⁵ Department of Physical and Quantum Chemistry, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland

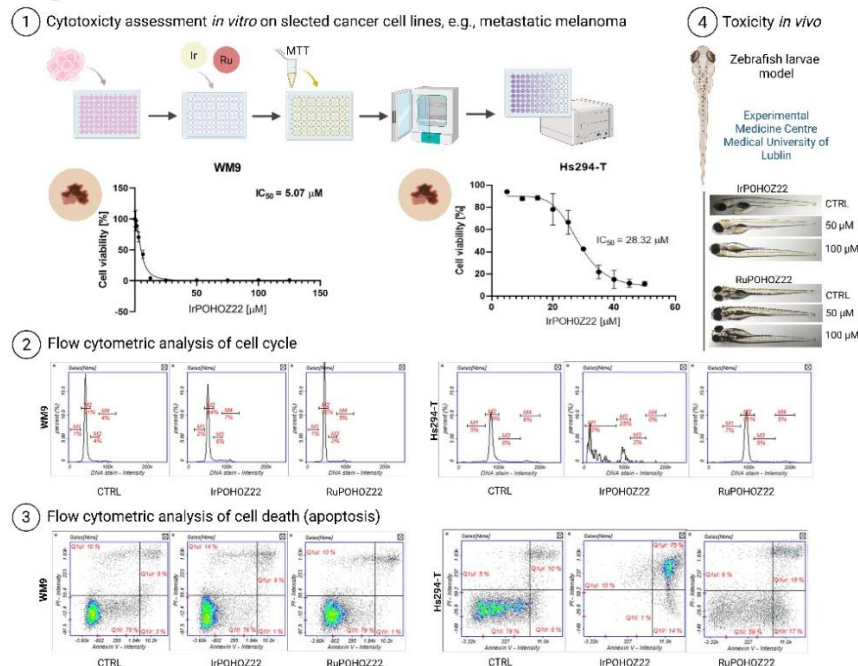
⁶ Independent Medical Biology Unit, Faculty of Pharmacy, Medical University of Lublin, Lublin, Poland

⁷ Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Palacky University, Olomouc, Czech Republic

⁸ Department of Chemical Engineering and Environmental Technologies, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain

Despite many excellent medical achievements in the field of cancer therapies, resistance to chemotherapy as well as disease relapses remain a huge clinical challenge. One of the strategies in designing new anticancer therapeutics is the use of compounds based on metal ions surrounded by selected ligands (metal drugs). Different metal centers may exhibit different coordination geometries and redox capabilities, while ligands may additionally exhibit different biological activities. Moreover, metal ions have a high affinity for biologically important intracellular thiols, which may significantly disturb the intracellular redox balance, lead to protein and enzyme dysfunction, and even to the accumulation of lipid peroxides inside the cell, which may result in cell death via the so-called ferroptosis.

Biological evaluation



The main objectives of the presented project are the design, synthesis, and characterization of Ru(II), Ir(III), Os(II) mononuclear as well as heteronuclear Ru(II)/Cu(II), Ir(III)/Cu(II) complexes leading to ferroptosis of drug-resistant cancer cells. We tried to better understand the stability and behavior of the proposed compounds in biological systems (cells, spheroids, zebrafish model, fig. 1), and their interaction with high and low molecular biomolecules (e.g., ctDNA, plasmid DNA, 9-ethylguanine, 9-methyladenine, human albumins, nicotinamide adenine dinucleotide, cysteine, glutathione, and ascorbic acid) mimicking natural, biological environment. In addition, to improve the efficiency and reliability of drug delivery to the tumor site, nanoparticle systems for drug delivery (e.g., liposome, bilosomes, micelle, magnetic micelle) have been developed.

The authors gratefully acknowledge financial support from the National Science Centre, Poland (grant number UMO-2023/51/B/ST4/00355, 2020/37/N/ST4/02698 and 2023/49/N/ST4/00337)

1. Komarnicka U. K., Inorganic Chemistry, 2022,61, 19261-19273

2. Wojtala D., Chemistry-A European Journal, 2023,29, e202301603/1-e202301603/10

3. Kozieł S., Inorganic Chemistry Frontiers, 2020,7, 3386-3401

4. Komarnicka U. K., Dalton Transactions, 2022,51, 8605-8617

Specyfika oddziaływań jonów metali przejściowych z czynnikami wirulencji mikroorganizmów patogennych

Anna Rola^a, Paulina Potok^a, Martyna Zawada^a, Robert Wieczorek^a, Elżbieta Gumienna-Kontecka^a,
Sławomir Potocki^a

^a Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14, 50-383, Wrocław, Polska

slawomir.potocki@uwr.edu.pl

Rosnąca ilość patogenów opornych na antybiotyki stała się jednym z największych wyzwań dla zdrowia publicznego na świecie, co napędza poszukiwania nowych białkowych celów terapeutycznych w bakteriiach innych mikroorganizmach. W niniejszym projekcie przedstawiamy wyniki badań dotyczących kompleksów metali z kluczowymi miejscami wiążącymi metale w białkowych czynnikach wirulencji oraz wpływu mutacji punktowych na ich właściwości termodynamiczne. Przebadaliśmy regulacyjne białka transkrypcyjne z rodziny SmtB/BigR4 (*M. tuberculosis*/*M. smegmatis*) [1, 2], chaperoniny GroEL1 (np. *M. tuberculosis*) [3, 4] oraz metaloproteazy (np. *S. pneumoniae*) [5] (Rys. 1).

Właściwości termodynamiczne kompleksów M(II) (w tym Zn, Ni i Cu) badano za pomocą metod potencjometrycznych, NMR, MS, UV-Vis, CD, EPR oraz obliczeń DFT. Wprowadzenie celowanych mutacji pozwoliło na identyfikację kluczowych łańcuchów bocznych niezbędnych do wiązania biologicznie istotnych jonów metali. Celem naszych badań jest wskazanie istotnych zmian w sekwencji białkowej, które mogą mieć kluczowe znaczenie dla projektowania leków ukierunkowanych. Dodatkowo, projekt ten przyczynia się do pogłębienia wiedzy na temat oddziaływań metali z kluczowymi czynnikami wirulencji, które odgrywają istotną rolę w utrzymaniu homeostazy patogenów.



Rys. 1. Przykłady czynników wirulencji (od lewej): chaperonina GroEL1,4, metaloproteaza M10 (UniProt – A0A2U3RYI4), regulator transkrypcyjny SmtB (PDB – 8QKF).

Podziękowanie: Autorzy z wdzięcznością potwierdzają wsparcie finansowe Narodowego Centrum Nauki (UMO-2017/26/D/ST5/00372 oraz UMO-2023/50/E/ST5/00434).

1. A. Rola, R. Wieczorek, H. Kozłowski, K. Krzywoszyńska, S. Potocki, Dalton Trans. 2021, 50, 12118.
2. A. Rola, P. Potok, R. Wieczorek, M. Mos, E. Gumienna-Kontecka, S. Potocki, Inorg. Chem., 2022, 61, 9454.
3. A. Rola, O. Palacios, M. Capdevila, D. Valensin, E. Gumienna-Kontecka, S. Potocki, Inorg. Chem., 2023, 62, 6893.
4. A. Rola, E. Gumienna-Kontecka, S. Potocki, Dalton Trans., 2024, 53, 4054.
5. P. Potok, M. Zawada, S. Potocki, J. Inorg. Biochem., 2024, 253, 112500/1.

**Związki boracykliczne o silnych właściwościach elektronoakceptorowych
jako prekursorzy efektywnych luminoforów**

Sergiusz Luliński,* Krzysztof Durka

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Luminescencyjne związki boroorganiczne są od wielu lat intensywnie badane jako obiecujące materiały do różnorodnych zastosowań, m.in. w optoelektronice, fotokatalizie i inżynierii biomedycznej. Wśród nich związki boracykliczne stanowią w założeniu interesujący przedmiot badań, ponieważ ich usztywniona struktura molekularna powinna skutkować ograniczeniem utraty energii na drodze relaksacji bezpromienistej stanów wzbudzonych.

Badania prowadzone w naszym zespole dotyczą określenia zależności pomiędzy strukturą i właściwościami fotofizycznymi wybranych trój- i czterokoordynacyjnych emiterów boracyklicznych. Obecność atomu boru o wyraźnie zaznaczonym charakterze centrum kwasowego Lewisa jest kluczowym czynnikiem odpowiedzialnym za poprawę stabilności odpowiednich kompleksów z aromatycznymi ligandami chelatującymi typu (N,O) i (O,O). Przedmiotem badań były różne, zarówno 5- jak i 6-członowe rdzenie boracykliczne, w tym 5,10-dihydroborantren,[1] nafto[1,8-cd][1,2]oksaborin-3-on,[2] i 5,5-tlenek dibenzo[b,e][1,4]tiaborininy (SO2B).[3] Ich charakter elektronoakceptorowy można dodatkowo wzmocnić poprzez modyfikacje strukturalne, takie jak zastąpienie bocznych pierścieni benzenowych pirydynowymi[4] i/lub wprowadzenie peryferyjnych podstawników halogenowych.[1,4]

Oprócz związków zawierających 4-koordynacyjny atom boru, dużo uwagi poświęcono pochodnym o architekturze D- π -A zawierającym rdzenie typu SO2B, w których różne proste lub bardziej rozbudowane strukturalnie fragmenty pełnią rolę fragmentów donorowych. W tych układach obserwuje się tendencję do tworzenia stanów wzbudzonych typu CT, co przekłada się na niskie wartości przerwy energetycznej singlet-tryplet (ΔE_{ST}), co ułatwia wystąpienie zjawiska termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF). W ramach weryfikacji tej koncepcji, wybrane pochodne przetestowano jako emiterzy w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED) trzeciej generacji: niektóre z nich charakteryzują się wysoką zewnętrzną wydajnością kwantową (EQE) przekraczającą 20% i luminancją sięgającą 20 000 cd/m², co plasuje je wśród najlepszych znanych dotychczas emiterów boroorganicznych.

Badania są realizowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu DEC-UMO-2023/49/B/ST5/00824.

[1] Durka, K.; Głowacki, I.; Luliński, S.; Łuszczńska, B.; Smętek, J.; Serwatowski, J.; Wawrzyniak, U. E.; Wesela-Bauman, G.; Witkowska, E.; Wiosna-Sałyga, G.; Woźniak, K. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 1354.

[2] Durka, K.; Marek-Urban, P. H.; Nowicki, K.; Drapała, J.; Jarzemska, K. N.; Łaski, P.; Grzelak, A.; Dąbrowski, M.; Woźniak, K.; Luliński, S. *Chem. Eur. J.*, **2022**, 28, e202104492.

[3] (a) Urban, M.; Marek-Urban, P. H.; Durka, K.; Luliński, S.; Pander, P.; Monkman, A. P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202217530; (b) Urban, M.; Wrochna, K.; Marek-Urban, P. H.; Natkowski, D. R.; Woźniak, K.; Pander, P.; Monkman, A. P.; Durka, K.; Luliński, S. *J. Mater. Chem. C*, **2025**, 13, 146.

[4] Adamek, J.; Marek-Urban, P. H.; Woźniak, K.; Durka, K.; Luliński, S. *Chem. Sci.*, **2023**, 14, 12133.



Opracowanie i rozwijanie metod wytwarzania stabilnych ogniw perowskitowych

Daniel Prochowicz

Instytut Chemii Fizycznej PAN

dprochowicz@ichf.edu.pl

W ostatnim czasie obserwuje się dynamiczny rozwój hybrydowych organiczno-nieorganicznych materiałów perowskitowych do zastosowań w fotowoltaice. Wraz z potwierdzoną 26.7% efektywnością konwersji energii słonecznej, ogniwa słoneczne oparte na perowskitach wykazują poziom wydajności porównywalny do ogniw opartych na CIGS oraz zbliżają się do maksymalnej wydajności komercyjnego monokrystalicznego krzemu. Co więcej, perowskity są również obiecujące dla wielu wydajnych urządzeń optoelektronicznych tj. diody LED, tranzystory polowe, ferroelektrycznych pamięci o dostępie swobodnym (FRAM).

Perowskity ołowiowo-halogenkowe przyciągają coraz większą uwagę ze względu na łatwy proces wytwarzania cienkich filmów i unikalne właściwości fizykochemiczne, np. odpowiednia przerwa w pasmach przewodzenia, wysokie współczynniki ekstynkcji oraz duże czasy życia nośników ładunków. Sposób wytwarzania cienkich filmów perowskitowych odgrywa kluczową rolę w ich właściwościach chemicznych i fizycznych, tj. krystaliczność, czystość fazowa, morfologia, dyspersja wielkości ziaren. Pomimo znacznego sukcesu hybrydowych materiałów perowskitowych w zastosowaniu do urządzeń fotoelektrycznych, wciąż istnieje kilka wad, które utrudniają ich dalszą komercjalizację na dużą skalę np. niska stabilność w warunkach dużej wilgotności. W tym kontekście wciąż poszukuje się nowych układów perowskitowych o pożądanych właściwościach chemicznych i fizycznych do zastosowań w optoelektronice.

W ramach wykładu omówiony zostanie sposób wytwarzania i mechanizm działania perowskitowych ogniw słonecznych. Szczególna uwaga położona zostanie na przedstawienie metod do rozwoju zarówno stabilnych, jak i wydajnych perowskitowych ogniw słonecznych.



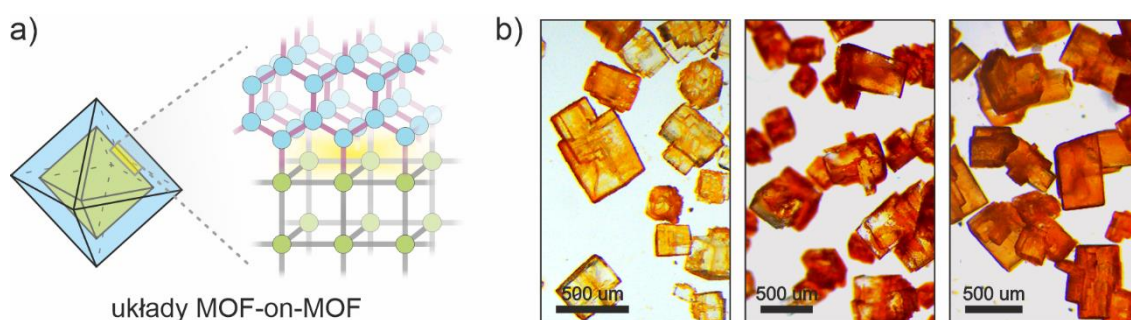
Strategie otrzymywania hierarchicznych układów MOF-on-MOF

Marzena Pander

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

marzena.pander@uj.edu.pl

Sieci metaliczno-organiczne (MOF, ang. *metal-organic framework*) stanowią nową klasę porowatych polimerów koordynacyjnych, a badania nad tymi materiałami dynamicznie rozwijane są od niespełna 30 lat. W rezultacie tych badań ponad 100 tysięcy struktur krystalicznych sieci MOF zostało zdeponowanych w strukturalnej bazie danych Cambridge (CSD), co dobrze obrazuje potencjał rozwoju tej grupy materiałów. Poprzez odpowiedni dobór elementów budulcowych, możliwe jest precyzyjne zaprojektowanie struktury polimeru koordynacyjnego, dzięki czemu można otrzymać sieci MOF o określonych właściwościach i pod wybrane zastosowania.[1]



Rys. 1. a) Schematyczne przedstawienie układu MOF-on-MOF.[3] b) Epitaksjalny wzrost materiału MOF opartego na łącznikach z motywem azobenzenu na cynkowym materiale MOF (krystalizacja monitorowana w czasie).

Poza projektowaniem i syntezą *de novo* nowych materiałów MOF, poszukiwane są również strategie otrzymywania coraz to bardziej złożonych układów łączących wiele funkcji. Tego rodzaju wprowadzanie heterogeniczności w materiały MOF może być realizowane poprzez ich post-syntetyczne modyfikacje, syntezę układów wieloskładnikowych (MTV-MOFs), ale również tworzenie hybryd z innymi materiałami, jak tlenki metali czy polimery organiczne. W myśl tych strategii wpisuje się również otrzymywanie **hierarchicznych układów MOF-on-MOF** opartych na różnych sieciach MOF (Rys. 1a), które otrzymywane są poprzez epitaksjalny wzrost jednego materiału MOF na wcześniej otrzymanych krystalitach początkowego materiału.[2] Odpowiednie dobranie pary materiałów MOF umożliwia kierunkowy wzrost jednego materiału na drugim, a także pozwala na przestrzenne odseparowanie różnych funkcji dwóch (lub więcej) materiałów. Układy MOF-on-MOF mogą zatem stanowić interesujące układy do badań katalitycznych, sorpcyjnych czy jako sensory.[3]

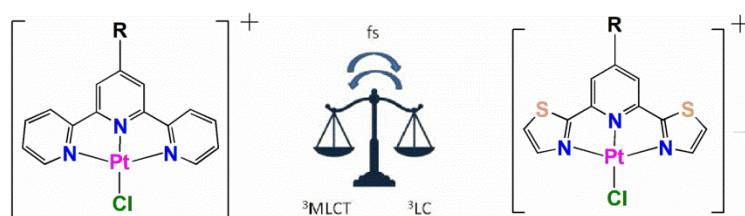
W ramach wystąpienia przedstawione zostaną nowe strategie syntezy układów MOF-on-MOF opartych na mezoporowatych cyrkonowych materiałach MOF[4] oraz sieciach metaliczno-organicznych opartych na kationach cynku (Rys. 1b).

Podziękowanie: M.P. dziękuje za wsparcie finansowe w ramach realizowanego projektu *Sonatina* (Narodowego Centrum Nauki, nr grantu: 2024/52/C/ST5/00325).

1. M. Pander, N. Skąlecka, J. Prus, O. Stani, W. Bury, *Wiadomości Chemiczne* **2024**, 78 (11-12), 1698–1729.
2. O. Kwon, J. Y. Kim, S. Park, J. H. Lee, J. Ha, H. Park, H. R. Moon, *Nat Commun* **2019**, 10 (1), 3620.
3. M. Kim, M. Pander, H. R. Moon, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2024**, 6 (5), 3024–3038.
4. M. Pander, J. Park, J. Park, H. R. Moon, *manuskrypt w przygotowaniu*

Związki platyny(II) z 4'-podstawionymi pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny – efekt bichromoforowy a właściwości fotofizyczneAnna M. Maron^a, B. Zowiśłok^a, K. Choroba^a, S. Kula^a, T. Pędziński^{b,c}, B. Machura^a.^a Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Szkolna 9, 40-006 Katowice; ^b Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań; ^c Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 10, Poznań. anna.maron@us.edu.pl.

Związki koordynacyjne platyny(II) należą do najbardziej atrakcyjnych emiterów opartych o metale przejściowe^[1-2]. Wiele związków tego metalu w roztworze wykazuje intensywną fosforescencję w temperaturze pokojowej związaną ze stanami przeniesienia ładunku od metalu do liganda (³MLCT)^[2]. W porównaniu z emiterami opartymi o oktaedryczne związki metali przejściowych (np. związki rutenu(II), irydu(III)), związki Pt(II) o strukturze płasko-kwadratowej, dzięki oddziaływaniom międzycząsteczkowym, często charakteryzują się wzmocnioną luminescencją w ciele stałym. Gwarantuje to możliwość wykorzystania w materiałach takich jak sondy luminescencyjne, diody elektroluminescencyjne, fotouczulacze w ogniwach słonecznych^[3,4]. Ponadto, jony platyny(II) łatwo wiążą się ze strukturami DNA poprzez oddziaływania kowalencyjne, stąd wiele związków platyny(II) jest rozważanych w aspekcie zastosowań biologicznych i fotobiologicznych^[5]. Wśród związków Pt(II), które cieszą się dużym zainteresowaniem, związki z 4'-podstawionymi pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny (terpy) wyróżniają się jako szczególnie obiecujące ze względu na swoją liniową architekturę, umożliwiającą konstruowanie funkcjonalnych materiałów o strukturze donor–akceptor–akceptor (D-A-A) lub donor–akceptor–donor (D-A-D)^[2]. Właściwości fotoluminescencyjne układów [Pt(4'-R-terpy)Cl]⁺ mogą być modyfikowane poprzez zastosowanie odpowiednich podstawników w pozycji 4' pierścienia terpy, zmianę w obrębie rdzenia terpy lub podstawienie ligandu chlorkowego^[2]. Jednym z możliwych rozwiązań jest również wykorzystanie efektu bichromoforowego, czyli wykorzystanie równowagi pomiędzy dwoma centrami o właściwościach luminescencyjnych: jednego związanego z jonem centralnym i drugiego związanego z ligandem organicznym o odpowiedniej strukturze.



Rys. 1. Struktura bichromoforowych związków platyny(II)

W niniejszej prezentacji zostaną przedstawione wyniki badań fotofizycznych dla szeregu związków platyny(II) z 4'-podstawionymi pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny oraz 2,6-di-(tiazol-2-yl)pirydyny (dtpy) jako związków o budowie bichromoforowej (rys 1).

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, SONATA 2020/39/D/ST4/00286 oraz Priorytetowe Obszary Badawcze Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach (POB-2).

1. W. Paw, S. D. Cummings, M. Adnan Mansour, W. B. Connick, D. K. Geiger, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* 1998, 171, 125; 2. D. R. McMillin, J. J. Moore, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 229, 113; 3. K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251 (17), 2477; 4. K. Li, Y. Chen, W. Lu, N. Zhu, C.-M. Che, *Chem. – Eur. J.* 2011, 17 (15), 4109; 5. K. Li, G. S. M. Tong, Q. Wan, G. Cheng, W.-Y. Tong, W.-H. Ang, W.-L. Kwong, C.-M. Che, *Chem. Sci.* 2016, 7 (3), 1653.

**Fotofizyczne konsekwencje modyfikacji imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin
motywem pirenu w związkach Ir(III) i Re(I)**

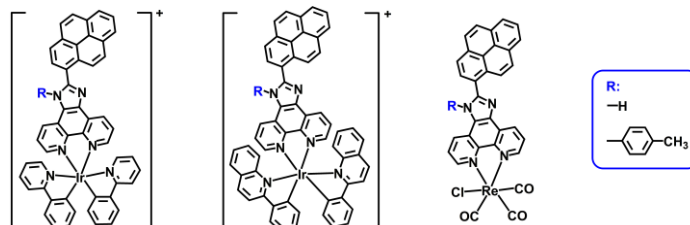
Katarzyna Choroba, Aleksandra Kwiecień, Mateusz Penkala, Barbara Machura

*Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Szkolna 9,
40-006 Katowice. katarzyna.choroba@us.edu.pl*

Projektowanie nowoczesnych materiałów funkcjonalnych na bazie związków koordynacyjnych metali przejściowych wymaga precyzyjnej kontroli natury i energii stanów wzbudzonych, co przekłada się bezpośrednio na ich właściwości fotofizyczne. Fotosensybilizatory, czyli związki zdolne do efektywnego absorbowania światła w zakresie widzialnym i generowania długożyjących stanów trypletowych, odgrywają kluczową rolę w zastosowaniach takich jak: fotokataliza, konwersja energii słonecznej, sensory molekularne oparte na fosforescencji, czy w terapii fotodynamicznej [1]. Podstawą tych zastosowań jest proces indukowanego światłem międzycząsteczkowego transferu energii ze stanu trypletowego fotosensybilizatora (TTET) do odpowiedniego akceptora (np. cząsteczki tlenu). Jedną z efektywnych strategii wydłużania czasu życia tych związków jest wykorzystanie stanów trypletowych pochodzących od liganda (^3IL), bliskich energetycznie do stanu typu metal-to-ligand charge transfer ($^3\text{MLCT}$). Umożliwia to termiczną równowagę między tymi stanami, gdzie ^3IL pełni rolę „rezerwuaru energii” i wydłuża życie emisyjnego $^3\text{MLCT}$. Strategia ta została po raz pierwszy wykazana dla zawierającego układ pirenowy związku Ru(II) [2].

Piren to wielopierścieniowy aromatyczny związek, którego stan trypletowy jest energetycznie zbliżony do stanu $^3\text{MLCT}$ związków koordynacyjnych metali takich jak Ir(III) czy Re(I). Jest więc idealnym kandydatem do tworzenia układów bichromoforowych, cechujących się ustaleniem równowagi między tymi stanami i wydłużonymi czasami życia, a w efekcie zwiększoną wydajnością procesów takich jak konwersja w górę w procesie anihilacji tryplet-tryplet (TTA-UC) czy generacja tlenu singletowego ($^1\text{O}_2$).

W ramach prezentacji przedstawione będą wyniki badań fotofizycznych związków Ir(III) i Re(I) z pirenowymi pochodnymi imidazo[4,5-f][1,10]fenantroliny, będące układami bichromoforowymi i efektywnymi fotosensybilizatorami. Obecność grup sterycznie ograniczających (np. 4-(metylo)fenylowych) umożliwia precyzyjną kontrolę wzajemnej orientacji chromoforu organicznego (pirenu) względem metaloorganicznego i tym samym siłę sprzężenia elektronowego między nimi, co wpływa na termiczną równowagę stanów energetycznych $^3\text{MLCT}$ i ^3IL i parametry fotofizyczne tych układów [3]. Właściwości fotofizyczne badanych związków dyskutowane będą w kontekście potencjalnych zastosowań jako fotosensybilizatory w procesach transferu energii tryplet-tryplet (np. generacja $^1\text{O}_2$ lub TTA-UC).



Rys. 1. Omawiane związki koordynacyjne Ir(III) i Re(I) zawierające w strukturze motyw pirenowy.

Podziękowanie: Działania badawcze współfinansowane ze środków programu Inicjatywa Doskonałości Badawczej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach oraz projektu NCN SONATA nr 2024/55/D/ST4/00339.

1. X. Zhang, Y. Hou, X. Xiao, X. Chen, M. Hu, X. Geng, Z. Wang, J. Zhao, *Coord. Chem. Rev.* 2020, 417, 213371.
2. W.E. Ford, M.A.J. Rodgers, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 2917.
3. K. Choroba, M. Penkala, J. Palion-Gazda, E. Malicka, B. Machura, *Inorg. Chem.* 2023, 62, 19256.

Efekt push–pull jako klucz do kontrolowania fotoindukowanego transferu ładunku w chromoforach Re(I) i Ir(III) z ligandami o strukturze D– π –A.

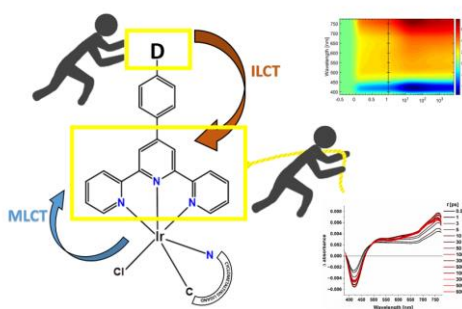
Joanna Palion-Gazda, Aleksandra Kwiecień, Mateusz Penkala, Barbara Machura

¹*Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna Str., 40-006 Katowice, Poland, e-mail: joanna.palion-gazda@us.edu.pl*

Precyzyjna kontrola energii i charakteru wzbudzonych stanów elektronowych w związkach koordynacyjnych metali przejściowych, a co za tym idzie – ich właściwości fotofizycznych – jest kluczowa dla racjonalnego projektowania funkcjonalnych materiałów odpowiednich do zastosowań w fotokatalizie, organicznych diodach elektroluminescencyjnych, molekularnych sensorach fosforescencyjnych, a także w chemioterapii i terapii fotodynamicznej. Pomimo zaawansowanych prac badawczych w tym obszarze, racjonalne projektowanie i otrzymywanie materiałów o pożądanych cechach fotofizycznych nadal pozostaje dużym wyzwaniem.^{1,2}

W tym kontekście szczególne zainteresowanie budzą związki koordynacyjne Re(I) i Ir(III) z pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny (terpy), dające możliwość prowadzenia systematycznych badań. W zależności od modyfikacji strukturalnych szkieletu terpy oraz ligandów pomocniczych, systemy te mogą oferować różne typy stanów wzbudzonych, tj. przeniesienia ładunku z metalu na ligand (MLCT), przeniesienia ładunku pomiędzy ligandami (LLCT) oraz stany zlokalizowane na ligandzie (IL) lub ich kombinacje. Co więcej, wprowadzenie do akceptorowego rdzenia terpy podstawników elektrodonorowych (chromofory typu push-pull) skutkuje zwiększeniem złożoności mechanizmów przejść elektronowych, ze względu na możliwość wystąpienia jeszcze jednego procesu, a mianowicie przeniesienia ładunku w obrębie liganda (ILCT). Stany ILCT charakteryzują się silną absorpcją i emisją promieniowania w zakresie światła widzialnego. Pod względem energetycznym są często zbliżone do stanu o charakterze MLCT, a ustalenie się równowagi pomiędzy ³MLCT oraz ³ILCT/³IL daje możliwość uzyskania materiałów o długich czasach zaniku luminescencji.^{1,2}

W ramach niniejszego wykładu zostaną przedstawione wyniki kompleksowych badań spektroskopowych, stacjonarnych i czasowo-rozdzielczych z uwzględnieniem ultraszybkiej absorpcji przejściowej, dla serii związków [IrCl(C[†]N)(R-C₆H₄-terpy- κ^3 N)]PF₆, [Ir(C[†]N)₂(R-C₆H₄-terpy- κ^2 N)]PF₆, [Ir(R-C₆H₄-terpy- κ^2 N)₂](PF₆)₃ oraz [ReCl(CO)₃(R-C₆H₄-terpy- κ^2 N)] celem wykazania możliwości kształtowania właściwości fotofizycznych poprzez modyfikacje strukturalne układu D– π –terpy, sposób koordynacji (terpy- κ^2 N vs. terpy- κ^3 N) oraz charakter ligandów pomocniczych.³⁻⁵



Rys. 1. Schemat obrazujący tematykę badań.

Podziękowanie: Działania badawcze wsparte ze środków przyznanych w ramach programu Inicjatywa Doskonałości Badawczej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

1. K. Choroba *et al.*, *Dalton Trans.*, 2025, 54, 2209–2223. 2. A. Kryczka *et al.*, *Molecules*, 2025, 30, 2386. 3. J. Palion-Gazda *et al.*, *Molecules*, 2024, 29(7), 1631. 4. J. Palion-Gazda *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2025, 64, 1, 646–661. 5. J. Palion-Gazda *et al.*, *Molecules*, 2025, 64, 1, 646–661. 2024, 29(13), 3074.

Kompleksy boroorganiczne o budowie donor-akceptor i ich zastosowanie w fotokatalizie

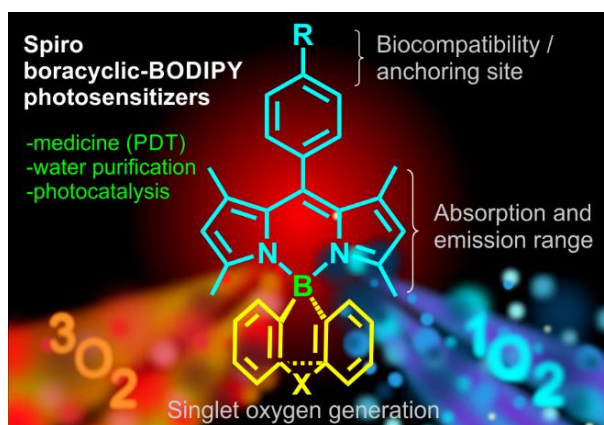
Krzysztof Durka,^a Paulina H. Marek-Urban,^a Karolina Urbanowicz,^a Karolina Wrochna^a

Warsaw University of Technology, Faculty of Chemistry, Noakowskiego 3, 00-664 Warsaw, Poland

Czterokoordynacyjne kompleksy boru od wielu lat stanowią przedmiot zainteresowania naukowców ze względu na swoje właściwości fotoaktywne (luminescencyjne i fotokatalityczne) oraz wiążące się z tym zastosowania w optoelektronice, medycynie czy fotokatalizie. Istotną zaletą tych kompleksów jest łatwość modyfikacji, co umożliwia dostosowanie pożądanych właściwości (np. położenie pasma absorpcji i emisji) do danych zastosowań.

Celem prowadzonych badań było otrzymanie czterokoordynacyjnych kompleksów boroorganicznych o budowie donor-akceptor, w których jednostka donorowa umiejscowiona została na cyklicznym układzie boroorganicznym, zaś akceptorem jest ligand chelatujący typu (N,O) lub (N,N); obie części molekuly połączone są czterokoordynacyjnym atomem boru tworząc układ spiro. Otrzymane kompleksy wykazały silne właściwości fotokatalityczne w procesach generowania tlenu singletowego z wydajnościami kwantowymi dochodzącymi nawet do 80%. Przy czym należy zaznaczyć, że efekt fotokatalityczny osiągany jest bez udziału atomu ciężkiego, a przejście międzysystemowe (ISC) do stanu trypletowego następuje na skutek mechanizmu SOCT-ISC.

Otrzymane kompleksy zastosowano w roli fotokatalizatorów w reakcjach utleniania modelowych związków organicznych z udziałem tlenu singletowego. Optymalizacja warunków reakcji pozwoliła na zredukowanie użytego katalizatora do 0.05% mol w stosunku do substratu osiągając wartości TOF na poziomie 500-4000 h⁻¹. Następnie grupę najbardziej aktywnych katalizatorów wprowadzono do matryc polimerowych tworząc rozwinięte powierzchnie na nośnikach krzemionkowych, mikro- i nanocząstkach, elektroprzędzonych włókninach czy w układach wytworzonych techniką druku 3D. Osadzenie fotokatalizatora na podłożu stałym doprowadziło do jego uodpornienia na procesy utleniania tlenem singletowym i hydrolizę. Jednocześnie nie obserwowano spadków wydajności pracy fotokatalizatora, ani zmiany jego parametrów spektralnych nawet po przeprowadzeniu 20 cykli reakcyjnych. Dodatkowo wykazano silne antymikrobowe właściwości (w warunkach naświetlania) otrzymanych związków zarówno w układach homo- jak i heterofazowych.



Praca została sfinansowana z projektu NCN OPUS “Efficient triplet photosensitizers derived from rigid organoboron structures as singlet oxygen generators” UMO-2020/39/B/ST4/02370.

[1] *J. Org. Chem.*, **2021**, 86, 12714; [2] *Chem. Eur. J.*, **2023**, 29, e202301561; [3] *Chem. Sci.*, **2023**, 14, 12133–12142; [4] *Dyes Pigm.*, **2024**, 231, 112368; [5] *Chem. Eur. J.*, **2025**, accepted.

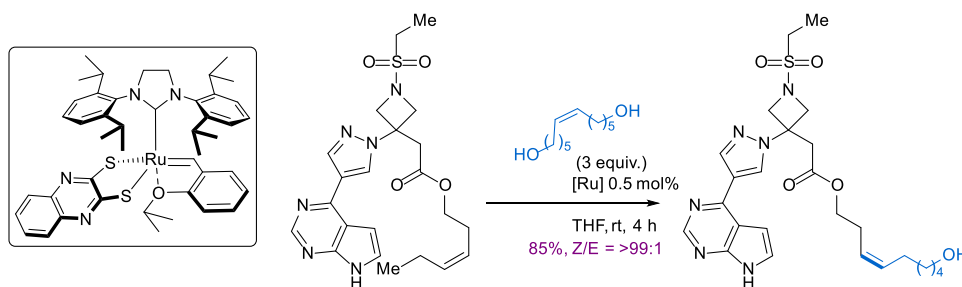
Kontrola geometrii wiązań podwójnych – nowe narzędzia w metatezie olefin

Anna Kajetanowicz

Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, a.kajetanowicz@uw.edu.pl

Metateza olefin stanowi uniwersalną metodę syntezy związków zawierających wiązania podwójne, znajdującą szerokie zastosowanie zarówno w chemii akademickiej, jak i przemysłowej. Pomimo intensywnego rozwoju tej technologii, przez wiele lat pozostawała nierozwiązana kwestia kontroli geometrii otrzymywanych wiązań podwójnych, co skutkowało powstawaniem mieszanin izomerów geometrycznych *E/Z*.

Przełom w tym obszarze zapoczątkował Grubbs, wprowadzając stereoselektywne kompleksy rutenowe zawierające C–H aktywowane ugrupowanie adamantylowe oraz anion azotanowy(V) jako ligand.¹ Kolejne rozwiązania obejmowały kompleksy molibdenowe wyposażone w rozbudowane ligandy przestrzennie wymuszające określoną konfigurację produktów.² Najnowszym podejściem są katalizatory stereoretentywne, które umożliwiają zachowanie geometrii wiązania podwójnego obecnego w substracie.³



Rys. 1. Nowy stereoretentywny katalizator oraz przykład jego zastosowania w syntezie analogów związków biologicznie czynnych.

Pomimo ich skuteczności, katalizatory stereoretentywne charakteryzują się dużą wrażliwością na tlen oraz wysokim kosztem związanym z syntezą niezbędnych ligandów. W naszych badaniach skoncentrowaliśmy się na opracowaniu bardziej stabilnych oraz ekonomiczniejszych odpowiedników tych układów.⁴⁻⁵ Kluczowe znaczenie miało zastosowanie nowego ligandu ditiolanowego opartego na strukturze chinoksaliny, a także modyfikacje w obrębie podstawnika benzyliidenowego.

Podziękowanie: Badania były współfinansowane w ramach grantu SONATA BIS przyznawanego przez Narodowe Centrum Nauki (DEC-2021/42/E/ST4/00187).

1. J. S. Cannon, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9001-9004.
2. S. J. Meek, R. V. O'Brien, J. Llaveria, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2011**, 471, 461-466.
3. D. S. Müller, O. Baslé, M. Mauduit, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, 14, 2999-3010.
4. Ł. Grzebiński, M. Nadirova, J. Guschlbauer, A. Brotons-Rufes, A. Poater, A. Kajetanowicz, K. Grela, *Nature Commun.* **2024**, 15, 8981.
5. M. Matveeva, B. Trzaskowski, A. Kajetanowicz, *Catal. Sci. Technol.* **2025**, 15, 783-793.

**Tautomeria zasad Schiffa oraz ich rola
jako katalizatorów generowanych *in situ* w obecności jonów
wanadylu i dioksomolibdenu(VI)**

Aleksandra M. Dąbrowska*, Agnieszka Chylewska, Grzegorz Romanowski

Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

*aleksandra.dabrowska@ug.edu.pl

Zasady Schiffa, otrzymywane w reakcjach monokondensacji pochodnych amin organicznych (w tym anomerycznych 3-amino-2,3-dideoksy-D-heksopiranozydów alkilu czy *p*-sulfonylowych pochodnych aniliny) z aldehydami aromatycznymi, stanowią interesującą grupę ligandów, charakteryzujących się istnieniem w roztworze dynamicznej równowagi tautomerycznej. Ich zdolność do tworzenia kompleksów z jonami VO^{2+} i MoO_2^{2+} została wykorzystana do generowania układów katalitycznych *in situ*, aktywnych w reakcjach asymetrycznego utleniania nienasyconych związków organicznych.

Badania wykazały, że równowaga tautomeryczna oraz inne parametry termodynamiczne mają istotny wpływ na efektywność kompleksowania złożonych jonów metali oraz aktywność katalityczną badanych układów. Obserwowane różnice w selektywności i wydajności reakcji w zależności od struktury ligandu i rodzaju centrum koordynacji potwierdzają znaczenie kontroli równowag protolitycznych i elektronowych właściwości ligandów w projektowaniu efektywnych układów katalitycznych.

Analiza wyników badań podkreśla związek pomiędzy równowagami tautomeryczną i protolityczną a aktywnością katalityczną, stanowiąc podstawę do racjonalnego projektowania układów katalitycznych z udziałem zasad Schiffa w chemii koordynacyjnej.

Podziękowanie: Praca finansowana ze środków 531-T120-D846-25.



A trigonal planar lanthanide complex coordinated solely by transition metal ions

Michał Magott,¹ Maria Brzozowska,¹ Stanisław Baran,² Veacheslav Vieru³ and Dawid Pinkowicz

Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland

Marian Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Poland

Maastricht Science Programme, Faculty of Science and Engineering, Maastricht University, Paul-Henri Spaaklaan 1, 629 EN Maastricht, The Netherlands

Molecular nanomagnets may hold the key to ultra-high density data storage. However, new design principles for such magnetic materials are necessary to achieve room temperature functionality. Currently, the main direction is the tuning of the ligand field of the lanthanide (Ln) ions in a way that maximizes the easy-axis magnetic anisotropy resulting in magnetization blocking at higher temperatures.^[1] Here, we present an example that partly falls within this main direction, but shows also a promise for multinuclear lanthanide SMMs with direct metal-metal bonds and very strong exchange interactions. Noteworthy, this approach was already proven to be very efficient toward unique SMMs with extremely wide magnetic hysteresis loops.^[2] Inspired by the intermetallic permanent magnet SmCo_5 ^[3] and based on the concept of Kempe et al.^[4] we have synthesized a neutral erbium(III) complex coordinated solely by three transition metal ions (TM) in a perfectly trigonal planar fashion. This intermetallic molecule $[\text{Er}(\text{ReCp}_2)_3]$ (**ErRe₃**)^[5] starts a family of molecular nanomagnets (MNM) with unsupported Ln-TM bonds and paves the way toward molecular intermetallics with strong direct magnetic exchange interactions.

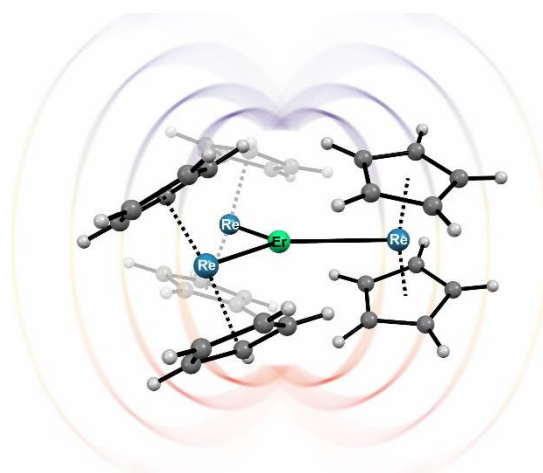


Fig. 1. Crystal structure of **ErRe₃** (Er – green, Re – blue, C – gray, H – white)

Acknowledgements: This work was financed by the Polish National Science Centre within the Opus project no. 2020/37/B/ST5/02735. The research was partly carried out with the equipment purchased thanks to the financial support of the European Regional Development Fund in the framework of the Smart Growth Operational Program 2014-2020, contract no. POIR.04.02.00-00-D001/20-00.

1. Rinehart, J. D.; Long, J. R. *Chem. Sci.* 2011, 2, 2078–2085.
2. Gould, C. A. et al. *Science* 2022, 375, 198–202.
3. Buschow, K. H. J.; Van Der Goot, A. S. J. *Less Common Met.* 1968, 14, 323–328.
4. Butovskii, M. V. et al. *Nat. Chem.* 2010, 2, 741–744.
5. Magott, M. et al. *Nat. Commun.* 2022, DOI: 10.1038/s41467-022-29624-7

Homometaliczne i heterometaliczne aryloksany jako prekursorzy układów katalitycznych w chemicznym recyklingu materiałów polimerowych

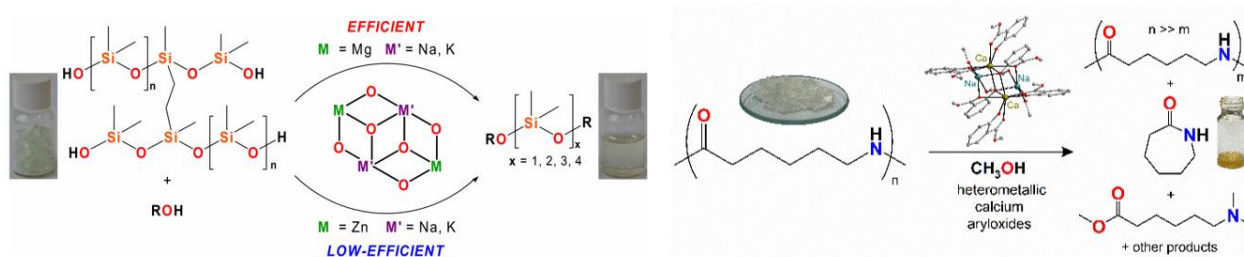
Rafał Petrus

Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, Smoluchowskiego 23, 50-370 Wrocław

rafal.petrus@pwr.edu.pl

W obecnej chwili Świat jest pogrążony w odpadach polimerowych. Szacuje się, że do dnia dzisiejszego wyprodukowano około 8 miliardów ton metrycznych plastiku, z czego blisko 4.9 miliarda ton zostało przekazanych do składowania na wysypiskach śmieci lub trafiło do środowiska. Wszystkie te odpady powinny zostać poddane recyklingowi w celu odzysku i ponownego wykorzystania zawartych w nich surowców. Obecnie do przetwarzania materiałów polimerowych wykorzystuje się metodę recyklingu mechanicznego lub chemicznego. Recykling chemiczny jest stosowany do przetworstwa plastików, które nie nadają się do recyklingu mechanicznego, a więc przede wszystkim do odpadów mocno zanieczyszczonych, trudnych w segregacji, a także wymagających użycia zbyt kosztownych rozwiązań technologicznych. Jest to metoda, która polega na rozkładzie odpadów polimerowych w następstwie reakcji chemicznych do wyjściowych monomerów lub ich pochodnych. Wysoka stabilność termiczna i wytrzymałość mechaniczna polimerów sprawia, że ich chemiczny recykling do nowych produktów końcowych jest bardzo trudny i wciąż stanowi duże wyzwanie.

Głównym celem prezentowanych badań jest opracowanie efektywnych i wysoce wydajnych metod chemicznego recyklingu polimerów do niskocząsteczkowych związków organicznych. Heterometaliczne kompleksy jonów metali grupy 1 oraz Mg^{2+} , Ca^{2+} lub Zn^{2+} wykorzystano jako efektywne katalizatory w reakcjach alkoholizy poliestrów, poliamidów lub gumy silikonowej, które przeprowadzano w warunkach solwotermalnych, z wykorzystaniem reaktorów wysokociśnieniowych (Rysunek 1).¹⁻⁴ Wyniki tych badań umożliwiły znalezienia korelacji pomiędzy strukturą użytych katalizatorów, a wykazywaną aktywnością katalityczną w reakcjach degradacji polimerów. Udowodniono, że obecność dwóch różnych jonów metali w strukturze kompleksu prowadzi do występowania oddziaływań synergicznych, które umożliwiają osiągnięcie większej wydajności i selektywności badanych reakcji, przy jednoczesnym skróceniu czasu ich trwania i obniżeniu udziału reakcji ubocznych w odniesieniu do ich homometalicznych odpowiedników lub prostych katalizatorów kwasowych/zasadowych.³⁻⁵



Rys. 1. Wybrane aplikacje katalityczne heterometalicznych kompleksów w reakcjach alkoholizy odpadów polimerowych.

Podziękowanie: Udział w konferencji sfinansowano ze środków NCN w ramach projektu o nr 2023/49/B/ST4/04068

1. R. Petrus, D. Bykowski, P. Sobota, ACS Catalysis 2016, 6, 5222.
2. R. Petrus, T. Lis, A. Kowaliński, Dalton Trans. 2022, 51, 9144.
3. R. Petrus, J. Utko, R. Gniłka, M. Fleszar, T. Lis, P. Sobota, Macromolecules 2021, 54, 2449.
4. R. Petrus, K. Matuszak, A. Kowaliński, T. Lis, Inorg. Chem. Front., 2025, doi.org/10.1039/D5QI00994D.
5. R. Petrus, K. Matuszak, V. Kinzhybalo, Chem. Asian J. 2024, 19, e202400526.

Zastosowywanie tanich innowacyjnych rozwiązań do wiązania jonów metali i barwników z roztworów modelowych i rzeczywistych

Katarzyna Witt

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

Katarzyna.Witt@pbs.edu.pl

Właściwe gospodarowanie odpadami przyczynią się do ograniczenia niekontrolowanej emisji zanieczyszczeń do środowiska i zapobiega ich dalszemu rozprzestrzenianiu. Odnosi się to do związków chemicznych, które nie ulegają biodegradacji, nie rozkładają się do form prostych, a zatem mają zdolność przekształcania się w inne struktury chemiczne. Substancje takie mogą ulegać bioakumulacji w środowisku, a w konsekwencji także w tkankach organizmów żywych, dlatego stanowią istotne zagrożenie dla życia i zdrowia fauny i flory. Powyższe cechy są charakterystyczne nie tylko dla zanieczyszczeń konwencjonalnych, czyli metali ciężkich i hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych (HZO). W środowisku pojawiają się również dotychczas nieznane substancje, zwane w języku angielskim emerging contaminants (EC). Wyróżniamy wśród nich barwniki, które są jednym z najbardziej szkodliwych zagrożeń, głównie ze względu na szeroki zakres zastosowań i odporność na rozkład. Według danych gromadzonych przez Bank Światowy ścieki z barwienia i oczyszczania stanowią od 17% do 20% wszystkich zanieczyszczeń wody.

Niezmienne istotne jest więc stosowanie metod, które umożliwiają usuwanie wybranych zanieczyszczeń (np. metali i barwników) z różnych źródeł.

Metody stosowane do usuwania jonów metali/barwników np. z roztworów wodnych (typu ścieki przemysłowe, roztwory trawiące) lub z odpadów poprodukcyjnych mogą obejmować techniki separacyjne, takie jak sorpcja, transport jonów przez polimerowe membrany inkluzyjne (PIM) i ekstrakcja rozpuszczalnikowa. Dwie pierwsze procesy można prowadzić na różnych materiałach, ale kluczowe w tych metodach jest (tak samo jak w ekstrakcji rozpuszczalnikowej) użycie substancji zdolnej do wiązania zanieczyszczeń (np. metali czy barwników), czyli tzw. ekstrahentów bądź nośników. Oprócz dostępnych komercyjnie ekstrahentów/nośników, coraz częściej stosuje się nowo syntetyzowane związki chemiczne, które charakteryzują się jeszcze lepszym powinowactwem do usuwanych substancji.

Prezentowany temat dotyczy zastosowania tanich innowacyjnych rozwiązań do wiązania jonów metali i barwników z roztworów modelowych i rzeczywistych, które stanowią obiecujące nowe rozwiązanie w dziedzinie chemii środowiskowej, zwłaszcza w kontekście oczyszczania ścieków poprodukcyjnych z metali i barwników, a ich zastosowanie może poprawić jakość środowiska.

Podziękowanie: Praca prezentuje wyniki powstałe w trakcie realizacji działania naukowego pt. „Synteza nowych nierozpuszczalnych w wodzie β -ketoimin, otrzymywanych z pochodnych β -diketonu i aminosilanów, zdolnych do wiązania jonów metali z roztworów wodnych” (nr 2023/07/X/ST4/00361), finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki



Katalityczne metody wytwarzania paliw alternatywnych

Bogdan Samojeden, Monika Motak

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza,

motakm@agh.edu.pl

Poszukiwanie nowoczesnych metod produkcji paliw stanowi jedno z kluczowych wyzwań współczesnej nauki. Wobec rosnących problemów związanych z dostępnością surowców kopalnych oraz zmiennością ich cen, intensywnie rozwijane są alternatywne rozwiązania wpisujące się w założenia gospodarki cyrkularnej. Należą do nich m.in. technologie wytwarzania wodoru (H_2), metanu syntetycznego (SNG), metanolu oraz eteru dimetylowego.

Paliwa syntetyczne, powstające z węgla, biomasy lub gazu ziemnego (np. e-diesel, e-benzyna, paliwa GTL, CTL, BTL), są już stosunkowo dobrze znane i rozwinięte. Coraz większe znaczenie zyskują jednak procesy przekształcania CO_2 w związki chemiczne (CCU – Carbon Capture and Utilization), umożliwiające jednoczesne magazynowanie energii. W tym kontekście szczególne zainteresowanie budzą reakcje takie jak suchy reforming metanu (DRM), metanizacja CO_2 czy synteza metanolu.

Kolejnym istotnym kierunkiem jest produkcja paliw z odpadów nienadających się do recyklingu, tzw. RDF (Refuse-Derived Fuel). Paliwa te charakteryzują się wysoką wartością opałową, zmniejszają ilość odpadów składowanych oraz ograniczają emisję gazów cieplarnianych. RDF znajduje zastosowanie głównie w przemyśle cementowym i energetyce, a jego produkcja bywa tańsza niż wytwarzanie energii z paliw konwencjonalnych.

Kluczowym elementem rozwoju paliw alternatywnych pozostaje opracowanie odpowiednich katalizatorów, zapewniających wysoką aktywność, selektywność i trwałość w wymagających warunkach procesowych.

Podziękowanie: Praca sfinansowana z Grantu AGH 16.16.210.476



Redukcja NO_x w gazach resztkowych z instalacji kwasu azotowego na katalizatorze zeolitowym

Magdalena Saramok¹, Katarzyna Antoniak-Jurak¹, Bogdan Samo Jeden², Marek Inger^{1,2}, Monika Motak²

¹Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntezy Chemicznych, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a, 24-110 Puławy,

²AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Al. A. Mickiewicza 30, 30 – 059 Kraków
magdalena.saramok@ins.lukasiewicz.gov.pl

Produkcji kwasu azotowego nieodłącznie towarzyszy emisja tlenków azotu (NO_x) do atmosfery. Tlenki niezaabsorbowane w trakcie procesu technologicznego, emitowane są do otoczenia wraz z gazami wylotowymi, tzw. gazami resztkowymi w ilości nawet do 2000 ppm. Obecność NO_x w atmosferze stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi oraz środowiska, przyczyniając się m.in. do powstawania kwaśnych deszczy i smogu fotochemicznego. Zgodnie z wymogami Dyrektywy Parlamentu Europejskiego w sprawie emisji przemysłowych (IED), dopuszczalne stężenie NO_x w gazach resztkowych wynosi maksymalnie 75 ppm dla nowych oraz 90 ppm dla instalacji istniejących. Wymusza to stosowanie skutecznych technologii ograniczających emisję tych związków. Wśród dostępnych metod, najefektywniejszą technologią zgodnie z wytycznymi BAT jest selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu z użyciem amoniaku jako reduktora (SCR-NH₃). W procesie SCR-NH₃ stosuje się różne katalizatory komercyjne, głównie oparte na tlenkach metali przejściowych osadzonych na nośnikach tlenkowych. Choć są one skuteczne, posiadają również istotne wady, takie jak: obniżona aktywność i selektywność w podwyższonej temperaturze, trudności związane z utylizacją zużytych katalizatorów, wysoki koszt ich produkcji.

ŁUKASIEWICZ – INS, we współpracy z Akademią Górniczo-Hutniczą, opracował prototypowy katalizator oparty na dostępnym, tanim, nietoksycznym i łatwym w obróbce zeolicie. Katalizator został przygotowany w postaci uformowanego nośnika zeolitowego z naniesioną fazą aktywną, którą stanowią jony żelaza. Przeprowadzono testy katalizatora w skali laboratoryjnej oraz pilotowej (Rys.1), przy parametrach zbliżonych do rzeczywistych warunków przemysłowych. Aktywność i selektywność katalizatora badano z wykorzystaniem rzeczywistych gazów resztkowych pochodzących z pilotowej instalacji do produkcji kwasu azotowego. Badania wykazały, że katalizator zeolitowy impregnowany żelazem wykazuje wysoką aktywność w zakresie temperatury 250–450 °C. Skalowanie procesu produkcyjnego umożliwiło wytworzenie partii katalizatora o masie ok. 20 kg, przeznaczonej do badań w skali pilotowej. Wyniki testów potwierdziły skuteczne działanie katalizatora w rzeczywistych warunkach operacyjnych, także podczas długotrwałej eksploatacji. Równocześnie przeprowadzono badania fizykochemiczne próbek pochodzących z partii pilotowej – świeżych, jak i po testach katalitycznych. Analizy nie wykazały istotnych zmian w składzie chemicznym, strukturze krystalicznej, morfologii ani teksturze katalizatora w czasie eksploatacji w reaktorze SCR.



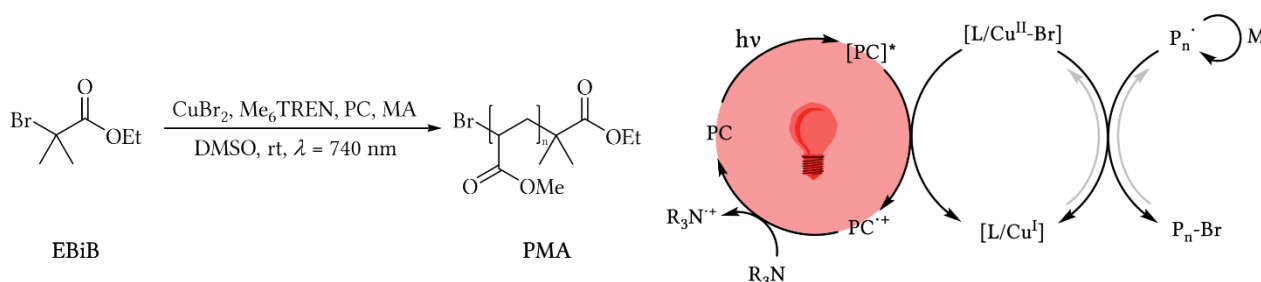
Rys. 1. Widok na pilotowy reaktor SCR-NH₃ z zainstalowanym złożem katalitycznym.

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu indukowana światłem z zakresu dalekiej czerwieni

Jakub Piątkowski, Grzegorz Szczepaniak

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Warszawa. j.piatkowski3@uw.edu.pl

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ang. atom transfer radical polymerization, ATRP) to odmiana polimeryzacji kontrolowanej, w której precyzyjna regulacja wzrostu łańcucha zachodzi dzięki równowagowej reakcji transferu atomu halogenu z udziałem kompleksów metali przejściowych, najczęściej miedzi.¹ Technika ta umożliwia syntezę łańcuchów polimerowych o predefiniowanych długościach, wąskim rozrzucie mas cząsteczkowych oraz wysokiej odtwarzalności. ATRP może być prowadzone w wariacie fotokatalitycznym, w którym energia świetlna wykorzystywana jest do generowania rodników inicjujących oraz podtrzymujących proces polimeryzacji. Zastąpienie konwencjonalnej aktywacji termicznej przez aktywację fotochemiczną pozwala nie tylko na prowadzenie reakcji z udziałem związków wrażliwych temperaturowo, lecz także zapewnia dodatkowy poziom kontroli – poprzez dobór długości fali oraz intensywności światła. Ponadto, fotoindukowane ATRP umożliwia precyzyjne sterowanie przebiegiem reakcji dzięki możliwości jej *włączania* i *wyłączania*, odpowiadających bezpośrednio włączaniu i wyłączaniu źródła światła. Spośród opisanych w literaturze systemów fotokatalitycznych ATRP, najefektywniejsze opierają się na koncepcji katalizy dualnej (Rys. 1), w której cykl katalityczny kompleksów miedzi sprzężony jest z cyklem fotokatalizatora (PC).^{2,3,4}



Rys. 1. Schemat fotoindukowanego ATRP wraz z zaproponowanym mechanizmem katalizy dualnej.

Zastosowanie niskooenergetycznego światła z zakresu dalekiej czerwieni i bliskiej podczerwieni w foto-ATRP oferuje szereg istotnych korzyści względem światła o wyższej energii:⁵ jest mniej szkodliwe dla żywych komórek i biomateriałów, ogranicza reakcje uboczne wpływające na selektywność, a także charakteryzuje się lepszą penetracją w tkankach i mniejszym rozpraszaniem. Powyższe cechy sprawiają, że fotoindukowane ATRP przy użyciu światła z tego zakresu stanowi atrakcyjną alternatywę wobec konwencjonalnych systemów, zwłaszcza w kontekście zastosowań biomedycznych. Podczas wystąpienia zaprezentowany zostanie opracowany przez nas nowy, dualny system foto-ATRP aktywowany światłem o długości fali 740 nm.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programu SONATA 19 (nr grantu 2023/51/D/ST5/02893).

1. F. Lorandi *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 15413–15430
2. J. Sobieski *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. 2025, 64, e202415785
3. G. Szczepaniak *et al.*, Chem. Sci. 2022, 13, 11540–11550
4. H. I. Coskun *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 28994–29005
5. X. Hu *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 2023, 145, 44, 24315–24327

**Katalizatory Cu/ZnO modyfikowane chromem
do procesu reformingu parowego metanolu**

Grzegorz Słowik, Magdalena Greluk.

Katedra Technologii Chemicznej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

grzegorz.slowik@mail.umcs.pl

Wzrost zapotrzebowania na czystą i zrównoważoną energię elektryczną w połączeniu z silną potrzebą ograniczenia emisji wymaga zastosowania nowych technologii i nowego podejścia do produkcji energii oraz wykorzystania odnawialnych źródeł energii. Jednym z obiecujących paliw odnawialnych jest wodór, który poza najwyższą wartością energetyczną w przeliczeniu na jednostkę masy, spala się jedynie z wytworzeniem wody. Wodór postrzegany jest jako nośnik czystej energii, który w przeciwieństwie do paliw kopalnych nie emituje CO₂, CO, SO₂, NO_x, cząstek stałych czy węglowodorów. Coraz bardziej rygorystyczne przepisy dotyczące ochrony środowiska powodują, że rośnie zainteresowanie wykorzystaniem wodoru jako paliwa do ogniw paliwowych, gdzie przekształcanie go w użyteczną energię elektryczną, którą można następnie wykorzystać w zastosowaniach stacjonarnych lub w pojazdach elektrycznych. Powszechne stosowanie ogniw paliwowych może odgrywać znaczącą rolę w opracowywaniu technologii czystej energii, które następnie przyczynią się do przezwyciężenia problemów związanych z kryzysem energetycznym i ochroną środowiska.

Spośród wielu proponowanych metod produkcji wodoru, najpowszechniejszym i najbardziej efektywnym energetycznie procesem katalitycznym jest reforming parowy metanolu (SRM): $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$. Podczas konwersji metanolu z parą wodną, w najbardziej korzystnych warunkach procesu, z jednego mola metanolu można uzyskać aż do trzech moli wodoru. Niemniej jednak, produkcja wodoru w wyniku konwersji metanolu z parą wodną jest procesem wymagającym odpowiednio dobranego układu katalitycznego. Do najczęściej stosowanych katalizatorów w SRM zalicza się głównie układy na bazie miedzi, a także metalach z grup 8-10 układu okresowego. Katalizatory miedziowe wykazują wysoką aktywność i selektywność do wodoru w SRM, a także stanowią tańszą alternatywę dla metali szlachetnych. Produkcja wodoru w wyniku SRM była najczęściej prowadzona przy użyciu komercyjnie dostępnych katalizatorów zawierających miedź, takich jak Cu-ZnO/Al₂O₃ czy Cu-ZnO. Pozytywne efekty wynikające z zastosowania miedzi jako fazy aktywnej i ZnO jako nośnika w katalizatorach do SRM wynikał głównie z synergii Cu-ZnO. Ponadto, niektóre metale przejściowe, takie jak chrom, są aktywne w reakcji reformingu parowego metanolu i mogą skutecznie poprawić właściwości katalityczne katalizatorów na bazie miedzi. Trudno jest jednak znaleźć w literaturze badań przedstawiających wpływ chromu na właściwości fizykochemiczne i katalityczne katalizatorów miedziowych z nośnikiem ZnO przeznaczonych do SRM. Dlatego badania przedstawione przez nas uzupełniają obecną wiedzę na ten temat.

Celem badań było określenie wpływu modyfikatora chromowego na właściwości fizykochemiczne i katalityczne katalizatorów miedziowych z nośnikiem ZnO w procesie SRM. Katalizatory miedziowe przygotowane zostały metodą impregnacji wcześniej przygotowanych poprzez strącanie i współstrącanie nośników ZnO i ZnO-Cr. Katalizatory poddano badaniom katalitycznym w SRM oraz fizykochemicznym (m.in. XRF, XRD, TEM, XPS). Otrzymane wyniki badań wykazały, że modyfikator chromowy poprawił właściwości strukturalne katalizatora Cu/ZnO, zwiększył jego powierzchnię właściwą poprzez utworzenie spinelu ZnCr₂O₄ z nośnikiem katalizatora i spowodował zmniejszenie średniego rozmiaru krystalitów ZnO. Chrom poprawił również dyspersję miedziowej fazy aktywnej w katalizatorach, zwiększył aktywność, stabilność katalizatora Cu/ZnO oraz zmniejszył produkcję CO w SRM.

Zeolity ZSM-5 jako katalizatory w syntezie węglanu gliceryny

Jolanta Kowalska-Kuś, Agnieszka Held, Aldona Jankowska,
Ewa Janiszewska, Krystyna Nowińska

Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

e-mail: jolakow@amu.edu.pl

Węglan gliceryny (GC), ze względu na jego łatwą biodegradowalność oraz brak toksyczności, jest związkiem chemicznym o rosnącym znaczeniu w przemyśle chemicznym, kosmetycznym i farmaceutycznym. Jego zastosowania obejmują m.in. produkcję rozpuszczalników, plastyfikatorów oraz komponentów do otrzymywania tworzyw sztucznych [1]. Jedną z najbardziej obiecujących metod otrzymywania GC jest transestryfikacja gliceryny węglanem dimetylu (DMC) w obecności katalizatora. Proces ten uznawany jest za atrakcyjny ze względu na łagodne warunki reakcji, wysoką selektywność do GC oraz możliwość wykorzystania gliceryny jako taniego surowca odpadowego z produkcji biodiesla. Dodatkowym atutem tej metody jest możliwość otrzymywania węglanu gliceryny w sposób efektywny i przyjazny środowisku, bez konieczności wykorzystywania stosowanych wcześniej toksycznych reagentów [2], takich jak fosgen czy tlenek węgla.

W celu zoptymalizowania procesu otrzymywania GC, przebadano wiele układów katalitycznych [3], spośród których szczególne zainteresowanie wzbudzają zeolity ze względu na swoją wysoką aktywność, selektywność do GC oraz stabilność chemiczną [4].

W prezentowanych badaniach porównano efektywność procesu transestryfikacji gliceryny DMC z wykorzystaniem zeolitów mikroporowatych o strukturze ZSM-5 oraz ich hierarchicznych odpowiedników, otrzymanych poprzez częściową desilikację komercyjnych zeolitów (o różnym stosunku Si/Al) przeprowadzoną za pomocą roztworów NaOH i KOH. Wykazano, że stosunek Si/Al ma istotny wpływ na wydajność syntezy węglanu gliceryny, ponieważ warunkuje liczbę i moc miejsc kwasowych oraz zasadowych, co bezpośrednio przekłada się na aktywność katalityczną. Stwierdzono, że większa liczba miejsc zasadowych oraz obecność słabych miejsc kwasowych sprzyjają zwiększeniu wydajności reakcji. Kluczową rolę odegrała również struktura hierarchiczna zeolitów, poprawiająca dyfuzję reagentów i zwiększająca dostępność miejsc aktywnych. Szczególnie wysoką wydajność – aż 95% węglanu gliceryny w czasie reakcji wynoszącym zaledwie 5 minut oraz w temperaturze 70°C – uzyskano dla próbki ZSM-5 o stosunku Si/Al = 28, poddanej wcześniej hierarchizacji roztworem KOH. Proces prowadzono w reaktorze wspomaganym ultradźwiękami z sondą. Wynik ten stanowi istotny postęp w porównaniu z tradycyjnym reaktorem wsadowym, w którym uzyskanie podobnej wydajności wymagało 4 godzin oraz temperatury 90°C.

Ponadto, zastosowanie układu z sondą ultradźwiękową w warunkach wykorzystania surowej gliceryny jako substratu doprowadziło do istotnego przyspieszenia przebiegu reakcji w porównaniu z reaktorem konwencjonalnym. Ma to szczególne znaczenie, ponieważ obecne w surowej glicerynie zanieczyszczenia zazwyczaj obniżają efektywność procesów prowadzonych w standardowych warunkach. Połączenie hierarchicznych katalizatorów ZSM-5 z efektem kawitacji ultradźwiękowej pozwala skutecznie przezwyciężyć te ograniczenia, oferując atrakcyjną metodę syntezy węglanu gliceryny.

1. S.W. Gade, V.B. Saptal, B.M. Bhanage, Catal. Commun. 2022, 172, 106542
2. J. Jitjamnong, P. Khongprom, T. Ratanawilai, S. Ratanawilai, RSC Adv., 2024, 14, 5941.
3. C. Delesma, P. Okoye, M. Castellanos-Lopez, A. Longoria, Fuel, 2022, 307, 121874
4. S. Kosawatthanakun, E.B. Clatworthy, S. Ghojavand, N. Sosa, J. Wittayakun, S. Mintova, Inorg. Chem. Front. 2023, 10, 579



Charakterystyka fizykochemiczna oraz aktywność biologiczna związków koordynacyjnych rutenu z pochodną diazyny

Patrycja Rogala¹, Agnieszka Jabłońska-Wawrzycka¹, Grzegorz Czerwonka², Maciej Hodorowicz³, Sławomir Michałkiewicz¹, Justyna Kalinowska-Tłuścik³, Marta Karpiel^{3,4}

¹ Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce,

² Instytut Biologii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce,

³ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

⁴ Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński, ul. prof. S. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków

patrycja.rogala@ujk.edu.pl

Rozprzestrzeniające się zjawisko antybiotykooporności, będące przyczyną najczęstszych zakażeń, można bez wątpienia uznać za jedno z najpoważniejszych wyzwań, przed jakimi stoi współczesny świat. Ten wielowymiarowy problem jest konsekwencją między innymi nadmiernego stosowania leków oraz zdolności bakterii do przystosowania się do różnych warunków środowiskowych i ich skłonności do mutacji [1]. Ciągły wzrost oporności chorobotwórczych patogenów, przy jednoczesnym braku skuteczności dostępnych leków, podkreśla potrzebę intensyfikacji badań nad nowymi cząsteczkami leczniczymi. Jednym z potencjalnych narzędzi w walce z lekoopornymi bakteriami mogą być kompleksy jonów metali [2]. Związki tego typu wykazują unikalne właściwości chemiczne i biochemiczne, których nie posiadają tradycyjne leki organiczne. Połączenie jonów metali z ligandami może wywołać efekt synergiczny, wzmacniając tym samym ich właściwości biologiczne, zarówno w odniesieniu do ligandów, jak i soli metali.

W pracy przedstawiono preparatykę kompleksów rutenu z kwasem pirydazyno-3-karboksylowym (pdz-3-COOH) – $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{pdz-3-COO})]$ (1) i $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{pdz-3-COO})_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]n$ (2). Zsyntetyzowane związki poddano szczegółowej analizie chemicznej za pomocą technik spektroskopowych (IR, NMR, UV-VIS) oraz elektrochemicznych (CV, DPV). Struktura molekularna badanych układów została ustalona na podstawie wyników analizy rentgenostrukturalnej przeprowadzonej metodą dyfraktometrii na monokryształach. Ocena ilościowa oddziaływań została dokonana w oparciu o analizę powierzchni Hirshfelda. Uzyskane dane eksperymentalne pozwoliły ustalić, że pdz-3-COOH wiąże się z jonem Ru(II) w sposób N,O-donorowy, natomiast w kompleksie 2 działa jako ligand trójdonorowy mostkujący, łączący dwa centra – ruten i sód – co skutkuje strukturą polimeryczną. Ponadto w pracy zbadano wpływ związków rutenu na wybrane szczepy bakterii w formie planktonicznej oraz na proces tworzenia biofilmu *Pseudomonas aeruginosa* PAO1. Oba kompleksy wykazały porównywalną aktywność przeciwbiofilmową, przewyższającą aktywność wolnego liganda. Dodatkowo związki rutenu znacznie ograniczyły wydzielanie piowerdyny, co w konsekwencji doprowadziło do zmniejszenia wirulencji szczepu *P. aeruginosa* PAO1. Ten efekt hamujący jest podobny do działania cyprofloksacyny, leku referencyjnego. W tym kontekście kompleksy wykazują obiecujące właściwości przeciwdrobnoustrojowe. Co istotne, związki nie wykazały żadnych efektów cytotoksycznych wobec komórek prawidłowych CHO-K1.

Podziękowanie: Badania finansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego – projekt badawczy SUPB.RN.25.220.

1. F. Prestinaci, P. Pezzotti, A. Pantosti, Pathog. Glob. Health., 2015,109, 309–318.

2. M. Claudel, J. V. Schwarte, K.M. Fromm, Chemistry, 2020, 2, 849–899.

Sekret Histydyn: jak mutacje fragmentów kalprotektyny kształtują wiązanie Mn(II), Fe(II) i Zn(II).

Karolina Pawlik^{a*}, Małgorzata Ostrowska^a, Massimiliano Peana^b, Elżbieta Gumienka-Kontecka^a

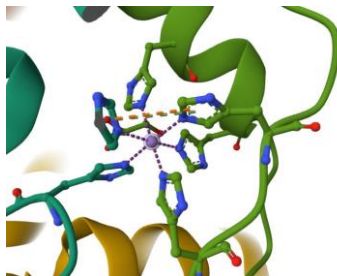
^aWydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław, Polska

^bDepartment of Chemical, Physical, Mathematical and Natural Science, University of Sassari, Italy.
karolina.pawlik@uwr.edu.pl

Mangan odgrywa istotną rolę w funkcjonowaniu wielu organizmów i stanowi niezbędny mikroelement zarówno dla człowieka, jak i patogenów. ¹⁻³ Metal ten, obecny w organizmie gospodarza, podczas infekcji wykorzystywany jest przez liczne grono patogenów. Obecność jonów Mn(II) jest kluczowa dla wielu z nich, gdyż umożliwia proliferację, osiągnięcie pełnej wirulencji, a także zwiększa odporność na stres oksydacyjny.

W odpowiedzi na infekcję organizm uruchamia mechanizm tzw. odporności żywieniowej (*nutritional immunity*), polegający na ograniczeniu dostępu patogenów do niezbędnych mikroelementów, takich jak Fe(II), ale też Mn(II) i Zn(II). Jednym z głównych narzędzi tego procesu są wyspecjalizowane białka chelatujące jony metali, należące do rodziny S100.⁴ Szczególną uwagę przykuwa jedno z nich – kalprotektyna, która posiada wyjątkowe miejsce wiążące Mn(II), zbudowane z sześciu reszt histydyny i pozbawione donorów tlenowych. Taka koordynacja jonów manganu jest rzadkością, ponieważ Mn(II), klasyfikowany jako twardy kwas, preferuje ligandy zawierające twarde atomy tlenowe. ^{5,6}

W niniejszej prezentacji przedstawimy najnowsze wyniki badań kompleksów Mn(II), Fe(II) i Zn(II) z fragmentami kalprotektyny odpowiedzialnymi za wiązanie jonów metali oraz ich mutantami. Badania koncentrują się na określeniu, które reszty histydynowe są kluczowe dla wiązania jonów metali oraz jak mutacje poszczególnych histydyn wpływają na stabilność termodynamiczną badanych kompleksów.



Rys. 1. Heksahistydylowe miejsce wiązania jonów Mn(II) przez kalprotektynę (PDB: 4GGF). ⁷

Podziękowanie: Projekt w ramach którego powstały niniejsze badania finansowany jest z funduszy Narodowego Centrum Nauki, UMO-2021/43/D/ST4/01231.

1. L. J. Juttukonda, E. P. Skaar, *Molecular, Genetic, and Nutritional Aspects of Major and Trace Minerals*, (2017), 377-387.
2. E. F. Bosma, et al., Regulation and distinct physiological roles of manganese in bacteria *FEMS Microbiol. Rev.* (2021), 45(6), 1-16.
3. M. Peana, et. al, Exploring the Specificity of Rationally Designed Peptides Reconstituted from the Cell-Free Extract of *Deinococcus radiodurans* toward Mn(II) and Cu(II). *Inorg Chem.* (2020), 59(7) 4661-4684.
4. C.C Murdoch, E.P Skaar, Nutritional immunity: the battle for nutrient metals at the host-pathogen interface. *Nat Rev Microbiol.* (2022), 20(11), 657-670.
5. J. P. Lisher, D. P. Gierdoc, Manganese acquisition and homeostasis at the host-pathogen interface, *Front. cell. infect. microbiol.* (2013), 3, 91-106.
6. J. A. Hayden, et al., High-Affinity Manganese Coordination by Human Calprotectin Is Calcium-Dependent and Requires the Histidine-Rich Site Formed at the Dimer Interface, *J. Am. Chem. Soc.* (2013), 135(2), 775-787.
7. S.M. Damo, T.E. et al., Molecular basis for manganese sequestration by calprotectin and roles in the innate immune response to invading bacterial pathogens, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* (2013), 110 (10) 3841-3846.

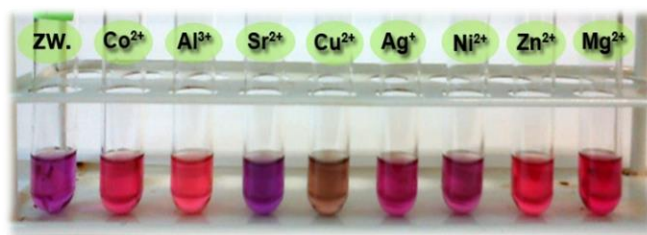
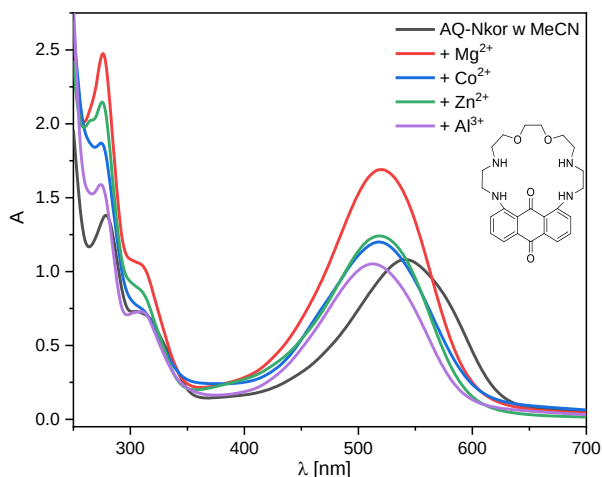
Właściwości kompleksotwórcze aminopochodnych antrachinonu.

Dorota Zarzeczńska, Anna Wcisło, Sandra Brzeska, Anna Domaros, Agata Smułka

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

dorota.zarzeczanska@ug.edu.pl

Aminopochodne antrachinonu stanowią interesującą grupę związków organicznych, które dzięki obecności grup aminowych wykazują zdolność do tworzenia trwałych kompleksów z jonami metali. Możliwości te są jeszcze większe jeśli w strukturze liganda występuje jednostka makrocycliczna. W prezentacji omówione zostaną podstawowe właściwości chemiczne i fizykochemiczne tych związków, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu rodzaju i liczby podstawników aminowych na ich aktywność kompleksotwórczą. Przedstawiona zostanie także różnorodność możliwych struktur - od prostych monoaminopochodnych po bardziej złożone układy wieloaminowe - oraz ich potencjalne zastosowania w chemii analitycznej i koordynacyjnej. Szczególny nacisk położony będzie na właściwości spektroskopowe aminopochodnych antrachinonu, a także na zmiany w widmach UV-Vis, które towarzyszą tworzeniu kompleksów metalicznych. Wyniki badań pokazują, w jaki sposób modyfikacja struktury antrachinonu wpływa zarówno na zdolność wiązania metali, jak i na charakterystyczne przesunięcia pasm absorpcyjnych, co pozwala lepiej zrozumieć mechanizmy oddziaływań ligand - metal.



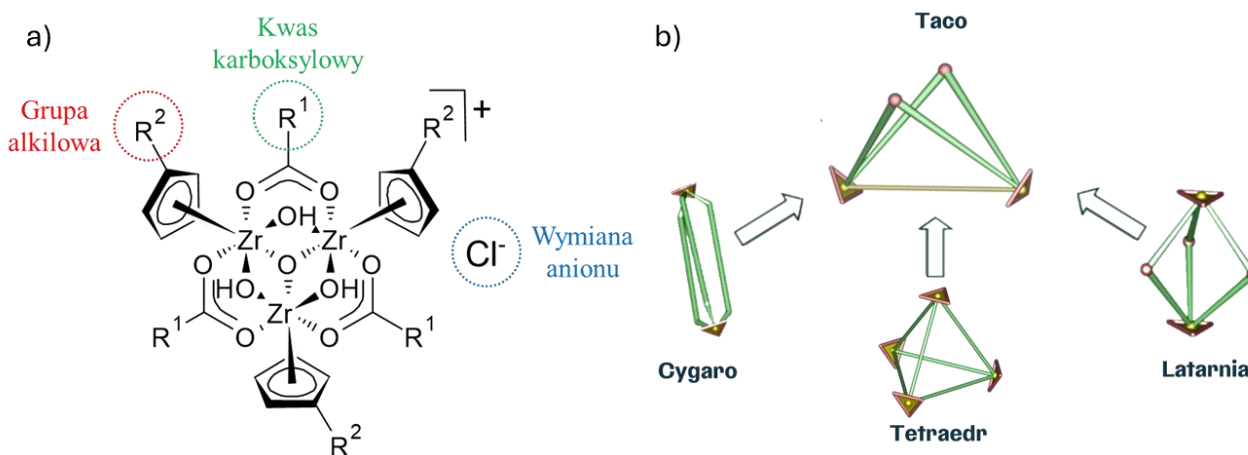
Rys. 1. Widma UV VIS makrocyclicznej aminopochodnej antrachinonu w acetonitrylu oraz jej kompleksów z wybranymi jonami metali - po lewej. Barwy roztworów makrocyclicznej aminopochodnej antrachinonu w acetonitrylu oraz jej kompleksów z wybranymi jonami metali - po prawej.

Oryginalne cyrkonowe klastery i klatki metaliczno-organiczne – od projektowania do zastosowań

Wojciech Bury, Emilian Stachura, Paweł Adamczyk, Alicja Król, Mateusz Janeta

Wydział Chemii Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
emilian.stachura@uwr.edu.pl.

W ostatniej dekadzie cyrkonowe klastery MOC (ang. *Metal-Organic Cluster*) oraz klatki MOP (ang. *Metal-Organic Polyhedron*) stały się obiektem intensywnych badań, ze względu na ich intrygujące struktury, wysoką stabilność oraz trwałą porowatość.^[1] Można zaryzykować stwierdzenie, że klatki MOP stanowią molekularne (0-periodyczne), rozpuszczalne odpowiedniki sieci MOF (ang. *Metal-Organic Framework*). Klatki MOP, podobnie jak sieci MOF zbudowane są z drugorzędowych jednostek budulcowych SBU (ang. *Secondary Building Units*), którymi mogą być jony lub klastery metali połączone wielofunkcyjnymi ligandami organicznymi (linkerami). Poprzez dobór jednostek budulcowych możliwa jest kontrola wielkości i charakteru wnęki w klatce MOP (rozmiar, kształt i funkcja), co ma znaczenie do potencjalnych zastosowań w sorpcji i separacji gazów, katalizie, biomedycynie czy magazynowaniu energii.^[2]



Rys. 1. a) Budowa trójdziennego klastera cyrkonowego, b) klasyczne i nowe topologie klatek cyrkonowych.

W prezentacji przedstawię przykłady oryginalnych cyrkonowych klasterów i klatek metaliczno-organicznych otrzymanych ostatnio w naszym zespole. Omówię sposoby samoorganizacji naszych klasterów ZrMOC i ZrMOP w ciele stałym jak również oryginalne podejście do modyfikacji struktury klatek z wykorzystaniem chemii *click*.

Podziękowanie: Badania zostały częściowo sfinansowane dzięki wsparciu Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu UMO-2024/53/B/ST5/03556.

1. M. G. Sullivan, H. K. Welgama, M. R. Crawley, A. E. Friedman, T. R. Cook, *Chem. Mater.*, 2024, 36, 567-574.
2. E.-S. M. El-Sayed, Y. D. Yuan, D. Zhao and D. Yuan, *Acc. Chem. Res.*, 2022, 55, 1546-1560.

Heteroleptyczne tri-*tert*-butoksylanotiolany cynku z pochodnymi piperazyny w roli prekatalizatorów reakcji oligomeryzacji alkoholu allilowego

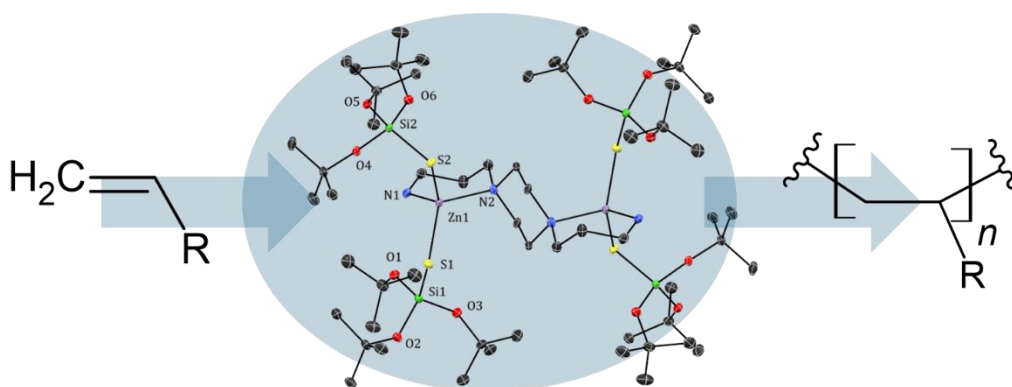
Bartosz Cieśla¹, Łukasz Ponikiewski¹, Joanna Drzeżdżon², Daria Kowalkowska-Zedler¹,
Dagmara Jacewicz², Agnieszka Pladzyk¹

¹Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

²Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemiczny, Uniwersytet Gdański,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

bartosz.ciesla@pg.edu.pl

Polimeryzacja związków zawierających ugrupowanie allilowe np. prop-2-en-1-olu zachodzi trudno z uwagi na degeneracyjne procesy przeniesienia łańcucha w reakcjach bezpośredniej homopolimeryzacji wolnorodnikowej. W rezultacie powstają oligomery o niskiej masie cząsteczkowej [1]. W odpowiedzi na ten problem zaprojektowaliśmy i zsyntezowaliśmy nowe heteroleptyczne silanotiolany kadmu(II) jako potencjalne prekatalizatory tych reakcji. Spośród otrzymanych związków, aktywność katalityczną wykazał jednordzeniowy tri-*tert*-butoksylanotiolan kadmu(II) z 1-(2-aminoetylo)piperazyną (amppz) o wzorze $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\text{amppz})]_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ [2]. W następnym etapie naszych badań zsyntezowaliśmy cynkowe pochodne z wykorzystaniem piperazyny (ppz), 1-(2-aminoetylo)piperazyny (amppz) oraz 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazyny (bappz). Otrzymaliśmy zarówno związki dwu- $[\text{Zn}_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_4(\text{bappz})]$ (rys 1.), trój- $[\text{Zn}_3\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_6(\text{amppz})_2]$, jak i wielordzeniowe $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\text{ppz})]_n$, $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\text{bappz})]_n$. We wszystkich otrzymanych układach rdzeń koordynacyjny posiada wzór ZnS_2N_2 oraz geometrię zniekształconego tetraedru ($\tau_4' = 0,75\text{--}0,93$) [3,4]. Stuktury otrzymanych związków potwierdzone zostały spektroskopowo za pomocą technik FTIR i UV-vis w cieple stałym. Wstępne badania katalityczne otrzymanych układów w reakcji oligomeryzacji z alkoholem allilowym wskazują na ich zróżnicowaną aktywność.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie procesu polimeryzacji olefin katalizowanej związkiem $[\text{Zn}_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_4(\text{bappz})]$. Na rysunku pominięto atomy wodoru w cząsteczce $[\text{Zn}_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_4(\text{bappz})]$.

Podziękowanie: Badania finansowane ze środków finansowych projektu SILLICIUM (DEC-2/2021/IDUB/V.6/Si) program „Inicjatywa doskonałości – uczelnia badawcza” (IDUB).

1. M. B. Larsen, *et al.* J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 11911–11915.
2. D. Kowalkowska-Zedler, *et al.* Appl. Organomet. Chem. 2025 – praca do druku.
3. A. Okuniewski *et al.* Polyhedron 2015, 90, 47–57.
4. D. Rosiak *et al.* Polyhedron 2018, 146, 35–41.

Fosfor i bor w duecie – nowe perspektywy aktywacji małych cząsteczek

Tomasz Wojnowski^a, Anna Ordyszewska^a, Hanna Halenka^a, Iwona Anusiewicz^b,
Jarosław Chojnacki^a, Kinga Kaniewska-Laskowska^a, Rafał Grubba^a

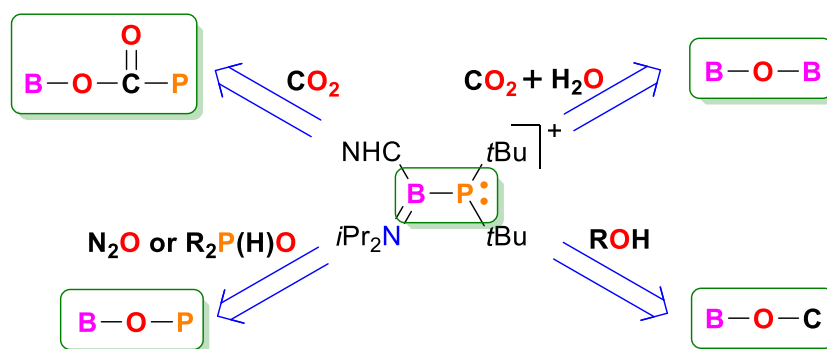
^aKatedra Chemii Nieorganicznej Wydział Chemiczny i Centrum Materiałów Przyszłości, Politechnika
Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, s180637@student.pg.edu.pl

^bZakład Chemii Kwantowej, Wydział Chemiczny, Uniwersytet Gdański, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

Kataliza jest zdominowana przez związki metali przejściowych, niestety ich ograniczona dostępność, wysoka cena, a także aspekty środowiskowe są czynnikiem limitującym ich zastosowanie. W związku z tym należy zwrócić swoją uwagę w kierunku projektowania układów opartych na szeroko dostępnych pierwiastkach grup głównych. Niskokoordynacyjne związki boru i fosforu potrafią naśladować właściwości metali przejściowych i dlatego znalazły zastosowanie w aktywacji małych cząsteczek oraz jako katalizatory niemetaliczne¹.

Ze względu na wysoką reaktywność, niskokoordynacyjne układy z wiązaniami P–B stanowią obiecujące narzędzia w aktywacji silnych wiązań chemicznych. Opracowaliśmy prostą metodą syntezy soli fosfinoboreniowych stabilizowanych silnie σ -donorowymi ligandami – N-heterocyklicznymi karbenami (NHC). Zsyntezowane przez nas kationy fosfinoboreniowe posiadają niespotykaną wśród kationów boru strukturę, gdzie centrum kwasowe Lewisa (atom boru) jest bezpośrednio związane z centrum zasadowym Lewisa (atom fosforu), zatem łączą one cechy kwasów i zasad Lewisa co czyni je skutecznymi aktywatorami silnych wiązań chemicznych^{2,3}.

Otrzymane układy naśladują reaktywność sfrustrowanych par Lewisa, gdzie centrum kwasowe i zasadowe oddziałuje kooperatywnie z substratem. Aktywacja małych cząsteczek takich jak CO₂, N₂O, tlenki fosfin czy alkohole przebiegała bardzo łagodnych warunkach (temperatura pokojowa i ciśnienie atmosferyczne) i bez użycia katalizatora. W wyniku tych reakcji otrzymano szereg nowych związków boru (Rys. 1) zawierających zróżnicowane motywy strukturalne: B–O–C(=O)–P, B–O–B, B–O–P oraz B–O–C^{2,3}.



Rys. 1. Reakcje kationów fosfinoboreniowych z małymi cząsteczkami – otrzymane motywy strukturalne

Podziękowanie: Badania zostały zrealizowane ze środków Politechniki Gdańskiej w ramach projektu ARGENTUM DEC-20/2021/IDUB/I.3.3 finansowanego w ramach programu – Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza.

1. Douglas W. Stephan, Gerhard Erker, Angew. Chem. Int. 2015, 54, 6400-6441
2. K. Kaniewska-Laskowska, A. Ordyszewska, T. Wojnowski, H. Halenka, M. Czapla, J. Chojnacki, R. Grubba, Dalton Transactions, 2023, 43, 16061-1606
3. T. Wojnowski, A. Ordyszewska, H. Halenka, I. Anusiewicz, J. Chojnacki, K. Kaniewska-Laskowska, R. Grubba, Dalton Transactions, 2025, 54, 290-297

Charakterystyka potencjalnych emiterów światła czerwonego – C,N–cyklometalowane kompleksy Ir(III)

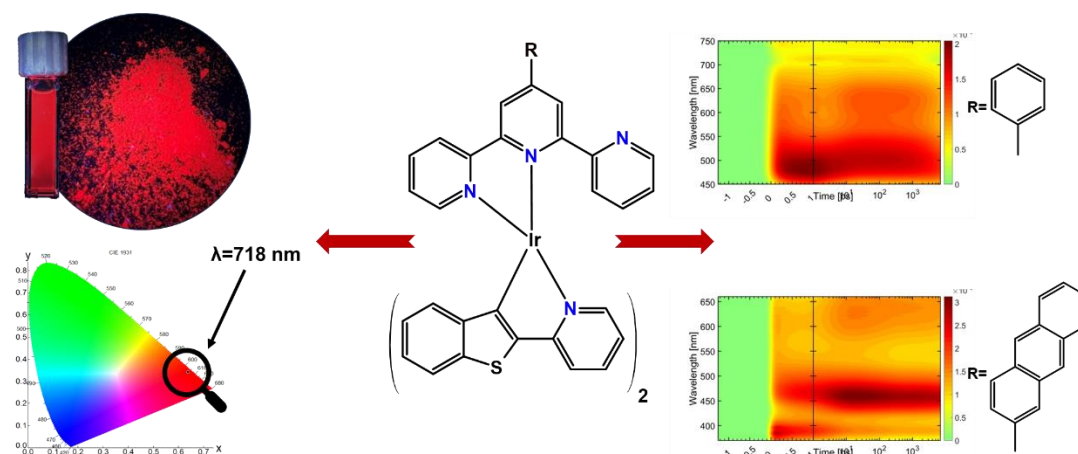
Anna Kryczka, Joanna Palion–Gazda, Barbara Machura

Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych,
Instytut Chemii, Szkolna 9, 40–006 Katowice
e-mail: anna.kryczka@us.edu.pl

Kompleksy irydu(III) z ligandami C,N-cyklometalującymi (C[^]N) należą do jednej z najintensywniej badanych klas związków metaloorganicznych ze względu na ich unikalne właściwości fotofizyczne, takie jak wysoka fotostabilność oraz możliwość emisji światła w szerokim zakresie widma – od niebieskiego aż po czerwony. Precyzyjne dostrojenie parametrów emisji, barwy, wydajności kwantowej i czasu życia stanu wzbudzonego, jest możliwe w tych układach poprzez dobór liganda C[^]N oraz liganda pomocniczego. W kontekście zastosowań praktycznych emisja światła czerwonego jest szczególnie cenna, m.in. w diodach OLED czy bioobrazowaniu [1,2], gdzie wymagana jest wysoka intensywność emisji przy dużych wartościach fali promieniowania i głęboka penetracja światła.

Zaprojektowano serię nowych kompleksów [Ir(py-bzth)₂(R-terpy)]PF₆, gdzie py-bzth to ligand C[^]N – 2-(2-pirydylo)benzotiofen, a R-terpy to pochodna 2,2':6',2''-terpirydyny z podstawnikami aryłowymi w pozycji 4' (Rys. 1.), będącymi emiterami światła czerwonego. Celem badań było określenie roli podstawnika aryłowego w kontrolowaniu właściwości stanu podstawowego i wzbudzonego w tych układach.

Zsyntezowane związki poddano analizie strukturalnej, zbadane zostały natury stanów podstawowych i wzbudzonych dzięki wykorzystaniu spektroskopii absorpcyjnej oraz emisyjnej, a także absorpcji przejściowej w reżimie femtosekundowym. Wyniki eksperymentalne zostały potwierdzone obliczeniami DFT i TD-DFT.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie omawianych związków Ir(III).

Podziękowanie: Działania badawcze wsparte ze środków przyznanych w ramach Konkursu nr 17 – środki na działalność naukową doktorantów Szkoły Doktorskiej – edycja luty-marzec 2025 oraz Konkursu dla doktorantów i organizacji doktoranckich URSD UŚ w I półroczu roku 2025.

1. D. Saccone, C. Magistris, N. Barbero, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi, *Materials* 2016, 9(3), 137
2. R. Abhijnakrishna, K. Magesh, A. Ayushi, S. Velmathi, *Coord. Chem. Rev.* 2023, 496, 215380

Dynamiczne sieci reakcji multikatalitycznych: kataliza Pd/Ru w odpowiedzi na bodźce zewnętrzne

Igor Łukasik,^[a,b] Gracjan Kurpik,^[a,b,c] Paweł Dydio,^[c] Artur Stefankiewicz^[a,b]

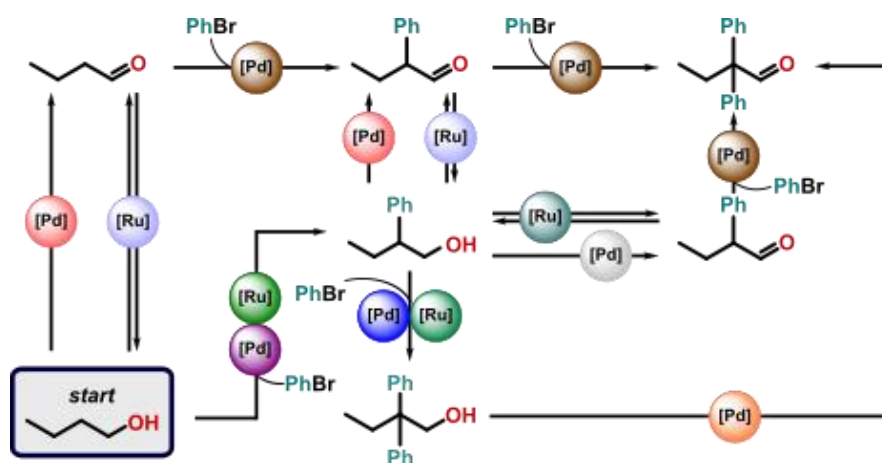
^[a] Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań;

^[b] Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,

^[c] Wydział Chemii im. Yusufa Hamieda, Uniwersytet w Cambridge, Lensfield Road, CB21EW Cambridge
iqoluk@st.amu.edu.pl

Postępujące poznanie mechanizmów kierujących procesami biochemicznymi zachodzącymi wewnątrz żywych komórek oraz ich wzajemna integralność ukształtowana przez miliony lat ewolucji, stanowi cenne źródło inspiracji dla współczesnej chemii, szczególnie w kontekście katalizy oraz zaawansowanej syntezy organicznej, w tym opracowania nowych strategii syntezy specjalistycznych związków chemicznych, tzw. *fine chemicals*.^[1] Podania literaturowe wskazują na możliwość generowania sztucznych sieci reakcji chemicznych imitujących naturalne szlaki metaboliczne, w których docierający do komórki sygnał selektywnie aktywuje szlaki prowadzące do otrzymania odpowiedniego metabolitu, umożliwiając tym samym utrzymanie homeostazy komórkowej.^[2]

Niniejszy projekt zakłada opracowanie dynamicznej sieci reakcji chemicznych, bazujących na prostych substratach, takich jak *n*-butanol oraz bromobenzen, działających w ramach zintegrowanego systemu reakcji katalitycznych, katalizowanych przez wielofunkcyjny układ katalityczny Pd^{II}/Ru^{III}. Staranna analiza struktury zastosowanych reagentów, katalizatorów, a także zmiana parametrów fizykochemicznych reakcji pozwoli zidentyfikować krytyczne zależności pomiędzy przemianami, a w konsekwencji odblokuje możliwość selektywnych przekształceń pomiędzy produktami należącymi do różnych grup związków.



Rys. 1. Schematyczna prezentacja głównych założeń projektu.

Podziękowanie: Projekt realizowany w ramach konkursu Study@Research (155/34/UAM/0044), organizowanego w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza.

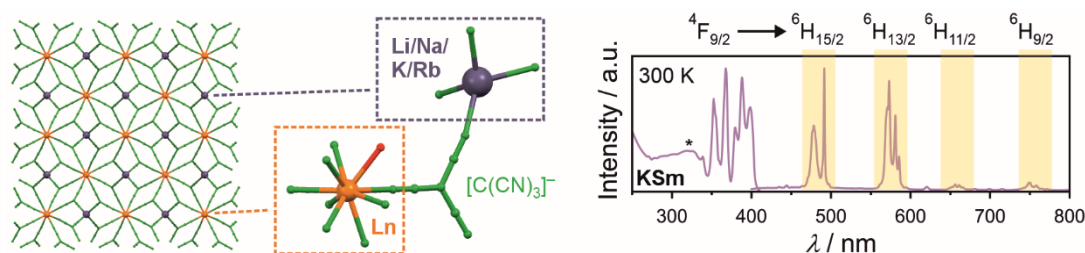
1. P. van Duppen, E. Daines, W. E. Robinson, W. T. S. Huck, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 13, 7559-75698
2. G. Kurpik, A. Walczak, P. Dydio, A. R. Stefankiewicz, *Angew. Chem.*, 63, 37, e202404684

Konstrukcja luminescencyjnych heterometalicznych polimerów koordynacyjnych opartych na łącznikach tricyjanometanianowych

Michał Liberka, Mikołaj Graff, Szymon Choraży

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, michal.liberka@uj.edu.pl

Szerokie zainteresowanie materiałami fotoluminescencyjnymi wiąże się z ich zastosowaniem w diodach LED, wyświetlaczach, itp. Szczególnie ważne jest poszukiwanie nowych materiałów emisyjnych wykazujących znaczącą czułość na czynniki zewnętrzne, np. temperaturę lub ciśnienie, ze względu na ich wykorzystywane do konstrukcji czujników optycznych, tj. termometrów lub manometrów optycznych.[1,2] Ważne miejsce w dziedzinie materiałów optycznych zajmują trójwartościowe jony lantanowców, Ln^{3+} , które są luminescencyjne dzięki przejściom elektronowym f-f lub d-f. W tym kontekście, duży potencjał odkryto w polimerach koordynacyjnych i sieciach metalo-organicznych (MOF, ang. *metal-organic framework*) opartych na jonach lantanowców($3+$), które są atrakcyjne ze względu na ich racjonalne projektowanie z użyciem podejścia molekularnych bloków budulcowych.[3] Jednak materiały typu MOF charakteryzują się dużymi odległościami międzymetalicznymi kontrolowanymi przez ligandy organiczne, co powoduje ograniczania w obserwowaniu zjawisk wymagających oddziaływań między centrami emisyjnymi. W tym kontekście obiecujące jest zastosowanie kompleksów metali z krótszym ligandem cyjanowym, CN^- . Polimery koordynacyjne składające się z policyjanometalanów połączonych z jonami Ln^{3+} mogą realizować wiele funkcjonalności oferowanych przez lantanowce i łączyć zalety MOF-ów z efektywnym transferem energii poprzez krótki mostek CN^- . [4-6] Z drugiej strony, stosowanie cyjanowych kompleksów metali wiąże się z pewnymi ograniczeniami, m.in., niską trwałością przy długotrwałej ekspozycji na UV. Jako alternatywę proponujemy zastosowanie jonów tricyjanometanianowych (tcm), $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, do budowy nowej klasy materiałów luminescencyjnych z jonami lantanowców, mianowicie $\{\text{A}^{\text{I}}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{tcm})_4(\text{H}_2\text{O})_x\}$ (gdzie Ln = lantanowce, A = jony metali alkalicznych; Rysunek 1). Łączą one zalety klasycznych Ln-MOF-ów i materiałów na bazie ligandów cyjanowych, umożliwiając obserwację silnej luminescencji w stabilnych sieciach koordynacyjnych. Ich silną zależność emisji światła od temperatury wykorzystać można do konstrukcji termometrów optycznych, których parametry mogą być dostrajane za pomocą jonów metali alkalicznych (A).



Rys. 1. Struktura krystaliczna $\{\text{A}^{\text{I}}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{tcm})_4(\text{H}_2\text{O})\}$ i właściwości fotoluminescencyjne układu $\{\text{K}^{\text{I}}\text{Sm}^{\text{III}}(\text{tcm})_4(\text{H}_2\text{O})\}$.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane w ramach realizacji projektu Narodowego Centrum Nauki Preludium-21, nr 2022/45/N/ST5/03819.

1. C. D. S. Brites, S. Balabhadra, L. D. Carlos, *Adv. Opt. Mater.* 2018, 7, 1801239.
2. M. Liberka, M. Zychowicz, J. Hooper, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, S. Choraży, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 62, e202308284.
3. K. Patra, H. Pal, *RSC Sustainability* 2025, 3, 629-660.
4. M. Liberka, J. J. Zakrzewski, M. Heczko, M. Reczyński, S. Ohkoshi, S. Choraży, *Inorg. Chem.* 2021, 60, 4093-4107.
5. P. J. Bonarek, M. Zychowicz, J. Rzepiela, M. Liberka, S. Baś, J. J. Zakrzewski, S. Choraży, *Inorg. Chem. Front.* 2024, 11, 7966-7978.
6. J. J. Zakrzewski, M. Liberka, J. Wang, S. Choraży, S. Ohkoshi, *Chem. Rev.* 2024, 124, 5930-6050.

Katalityczne hydroaminowanie alkinów w obecności kompleksu wolframu(0) jako selektywna metoda syntezy *trans*-enamin

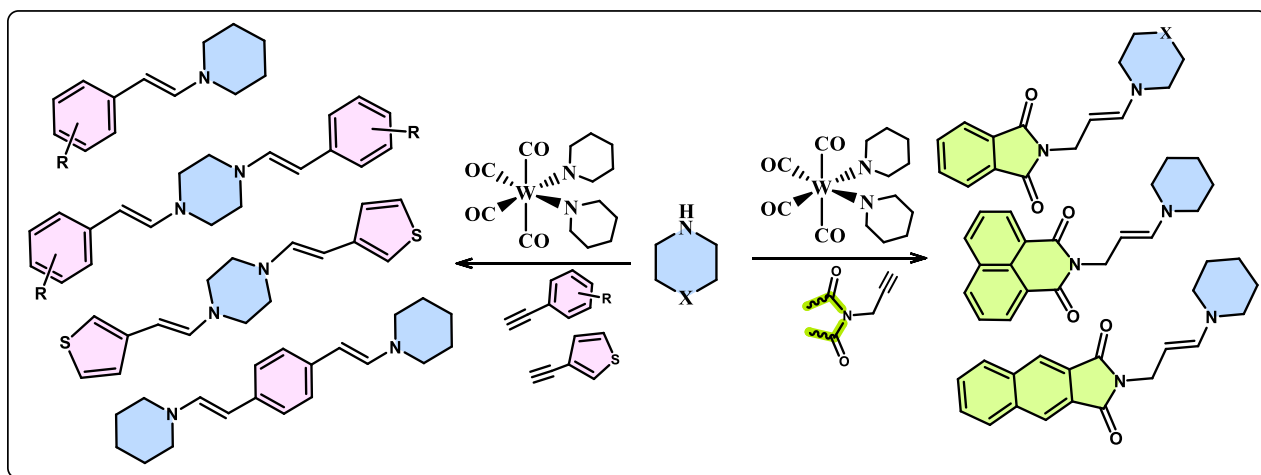
Izabela Czełuśniak, Paulina Pąchalska, Mariusz Majchrzak, Teresa Szymańska-Buzar

Wydział Chemii Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

izabela.czelusniak@uwr.edu.pl.

Katalityczna addycja wiązania N–H do wiązania potrójnego w alkinach prowadząca do powstania wiązania C–N jest jedną z ważniejszych reakcji w chemii organicznej gdyż stanowi atrakcyjną metodę wykorzystywaną w selektywnych syntezach różnorodnych związków organicznych, w tym m. in. produktów naturalnych i leków syntetycznych.¹ Niezaprzeczną zaletą tej reakcji jest fakt, że umożliwia konwersję łatwo dostępnych i stosunkowo tanich materiałów wyjściowych do enamin ze 100% efektywnością atomową.

Niedawno zaproponowaliśmy selektywną i wydajną metodę hydroaminowania alkinów za pomocą cyklicznych amin drugorzędowych w obecności *cis*-[W(CO)₄(pip)₂] (gdzie pip = piperidyna), w temperaturze 90°C i bez rozpuszczalnika.² Te obiecujące wyniki zainspirowały nas do przetestowania aktywności kompleksu wolframu(0) w hydroaminowaniu szeregu alkinów z różnymi podstawnikami (rys. 1).



Rys. 1. Hydroaminowanie alkinów aminami drugorzędowymi w obecności *cis*-[W(CO)₄(pip)₂].

W komunikacie zaprezentowane zostaną wyniki katalitycznego hydroaminowania alkinów w obecności kompleksu wolframu(0) prowadzące do utworzenia nowych *trans*-enamin. Na podstawie otrzymanych wyników podjęta zostanie próba wyjaśnienia mechanizmów zachodzących reakcji.

Podziękowanie: Prezentowane badania zostały sfinansowane dzięki wsparciu Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu o nr. 2013/09/N/ST5/00402.

1. S. A. Kelly *et al.*, Chem. Rev. 2018, 118, 349.; A. M. Alvarez-Constantino *et al.*, J. Org. Chem. 2023, 88, 1185.; Z. Tashrifi *et al.*, Asian J. Org. Chem. 2020, 9, 969.

2. P. Kocięcka, I. Czełuśniak, T. Szymańska-Buzar, Adv. Synth. Catal. 2014, 356, 3319.; P. Kocięcka, I. Czełuśniak, J. Panek, T. Szymańska-Buzar, Molecular Catalysis 2018, 455, 23.

Zastosowanie szkieł potasowych domieszkowanych metalami do usuwania zanieczyszczeń powietrza

Piotr Legutko¹, Michał Dziadek², Gabriela Grzybek¹, Mateusz Marzec³, Marco Piumetti⁴,
Debora Fino⁴, Andrzej Adamski¹

¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska

²AGH, WIMiC, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

³AGH, ACMiN, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

⁴Politechnika w Turynie, DISAT, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Turyn, Włochy

piotr.legutko@uj.edu.pl

Niska jakość powietrza, którym oddychamy przyczynia się do rozwoju wielu chorób cywilizacyjnych i może być przyczyną przedwczesnych zgonów. Katalityczne reakcje redoks stanowią podstawę skutecznych technologii usuwania takich zanieczyszczeń jak sadza, lotne związki organiczne (LZO) czy NO_x. Układy katalityczne oparte na szklach są ciekawą alternatywą dla często stosowanych faz metalicznych (zawierających metale szlachetne) oraz krystalicznych tlenków metali przejściowych. Celem niniejszej pracy było opracowanie efektywnego katalizatora do jednoczesnego usuwania sadzy i LZO, opartego na domieszkowanych metalami redoksowymi szklach potasowych.

Wyjściowe szkło potasowe zostało otrzymane metodą topienia wysokotemperaturowego. Materiał ten domieszkowano następnie poprzez przetopienie z prekursorem dopanta (dotacja objętościowa) lub przez impregnację roztworem odpowiedniego prekursora (dotacja powierzchniowa). Uzyskane preparaty zostały następnie poddane szczegółowej charakterystyce fizyko-chemicznej. Aktywność katalityczna uzyskanych układów została zbadana w reakcjach dopalania sadzy oraz utleniania etylenu, jako modelowego LZO, a także jednoczesnego utleniania obu tych zanieczyszczeń.



Rys. 1. Zmiana aktywności (wyrażona jako zmiana temperatury 50% konwersji sadzy) w modelowej reakcji utleniania sadzy na układach zawierających domieszkowane szkła potasowego w różnych warunkach prowadzenia procesu.

Amorficzny charakter uzyskanych preparatów został potwierdzony przy pomocy technik analizy strukturalnej (XRD, RS, FITR). Sposób wprowadzenia domieszek istotnie wpłynął na ich dostępność dla reagentów, specjację, stabilność i redukowalność. Wszystkie otrzymane układy wykazywały znaczną aktywność w dopalaniu sadzy, aczkolwiek samo domieszkowanie miało zarówno pozytywny, jaki i negatywny wpływ na aktywność, w zależności od natury użytego dopanta (*vide* Rys. 1). Co więcej, wprowadzenie centrów redoksowych (szczególnie stabilizowanych na powierzchni), skutkowało obniżeniem temperatury utleniania etylenu o 100-150°C.

Podziękowanie: Niniejsza praca została sfinansowana ze środków Priorytetowego Obszaru Badawczego *Anthropocene* w ramach programu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza* w Uniwersytecie Jagiellońskim.

Rare Earth MCAs as Surrogates for Minor Actinides in Immobilization within Alkaline Earth Manganites

Adrian Kowaliński, Rafał Petrus

Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology,
Smoluchowskiego 23, 50-370 Wrocław, Poland

adrian.kowalinski@pwr.edu.pl

Over the past few decades, lanthanide molecular cluster aggregates (MCAs) composed of multinuclear metal cores encapsulated by organic ligands, have attracted considerable attentions of scientists due to their intriguing solid-state structures and diverse applications as single molecular magnets^[1], in magnetic refrigeration^[2], luminescent sensing/probing^[3], and catalysis^[4]. In materials chemistry, researching radioactive substances poses major difficulties. As a result, non-radioactive lanthanide elements are frequently employed as substitutes for minor actinides because they share comparable chemical characteristics, including outer electron configurations, valence states, and ionic radii.^[5]

We used rare earth MCAs with the formula $[\text{RE}_9(\mu_4\text{-OH})_2(\mu_3\text{-OH})_8(\text{sal-R})_{16}]\text{X}$ ($\text{RE}^{\text{III}} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$; $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ or DyCl_4^- (for Dy); $\text{sal-R} = \text{methyl or ethyl salicylate}$) as RE^{III} source for simulating minor actinides in high-level nuclear waste (HLW), subsequently immobilized in alkaline earth manganites formed by thermal decomposition of $[\text{Ca}(\text{sal-Et})_2]_n$ or $[\text{Ba}(\text{sal-Et})_2(\text{THF})]_n$ with $[\text{Mn}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{sal-Me})_4]$ at 850 or 1100 °C.

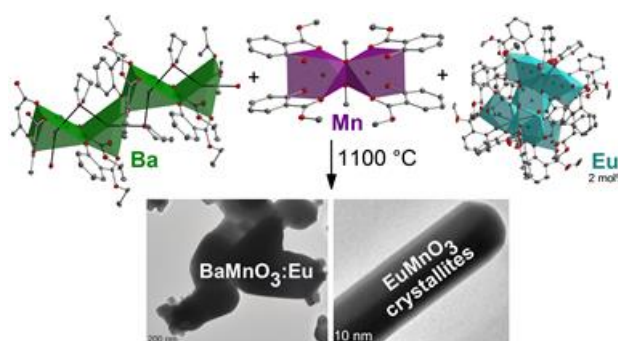


Fig. 1. Synthesis of Eu^{III} -doped barium manganites.

Thermolysis of the above-mentioned precursors at 1100 °C yielded RE-doped CaMnO_3 as the major phase, with variable amounts of CaMn_2O_4 or $\text{BaMnO}_3\text{:RE(III)}$. The resulting heterometallic oxide phases, $\text{CaMnO}_3/\text{CaMn}_2\text{O}_4$ and BaMnO_3 , effectively incorporated RE^{III} ions at the sites of $\text{Ca}^{\text{II}}/\text{Ba}^{\text{II}}$, highlighting their potential as host matrices for HLW. Moreover, REMnO_3 crystallites were detected during the synthesis of RE^{III}-doped BaMnO_3 . Our work marks the first documented use of alkaline earth manganites for potential immobilization of radioactive waste.

Acknowledgement: This work was supported by the Polish National Science Center under grant number 2023/49/B/ST4/04068.

1. J. W. Sharples *et al.*, Chem. Commun. 2011, 47, 7650.
2. M. Yao *et al.*, New J. Chem. 2018, 42, 17652.
3. X. Li *et al.*, Inorg. Chem. 2021, 60, 16794.
4. A. Kowaliński, R. Petrus *et al.*, Appl. Organomet. Chem. 2025, 39, e70017.
5. X. Yang *et al.*, JACS Au, 2024, 4, 4744.

Wpływ Aktywatora INS-13 na optymalizację pracy węzła usuwania CO₂: aspekty technologiczne i operacyjne

Ewa Soszyńska-Sumorek¹, Cezary Możejński¹, Agnieszka Dobrzyńska-Inger¹, Martyna Niżnik¹

¹Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntezy Chemicznych, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a, 24-110 Puławy, ewa.soszynska-sumorek@ins.lukasiewicz.gov.pl

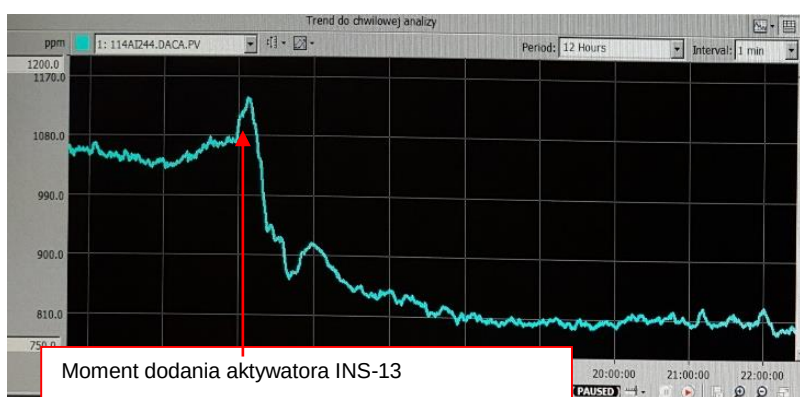
Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Nowych Syntezy Chemicznych (Ł-INS) od kilkudziesięciu lat prowadzi prace badawcze i opracowuje projekty modernizacyjne optymalizujące proces produkcji amoniaku poprzez zwiększenie niezawodności pracy instalacji przy jednoczesnym obniżeniu wskaźników zużycia energii i/lub zwiększeniu wydajności procesu.

Węzeł mycia potasowego tzw. węzeł Benfielda jest jednym z ważniejszych etapów przygotowania gazu syntezowego na potrzeby syntezy amoniaku i często stanowi tzw. „wąskie gardło” w instalacjach przygotowania gazu. Na przestrzeni lat Ł-INS wprowadził szereg zmian modernizacyjnych tego układu w wielu przemysłowych instalacjach produkcyjnych zarówno w Polsce jak i na świecie. Wprowadzone zmiany miały na celu m.in.: zwiększenie zdolności produkcyjnej instalacji, obniżenie energochłonności procesu poprzez zmniejszenie zużycia energii elektrycznej, zmniejszenie zużycia pary oraz kondensatu kotłowego, zmniejszenie zrzutu do kanalizacji przemysłowej kondensatu zanieczyszczonego amoniakiem czy zmniejszenie stężenia CO₂ w strumieniu gazu procesowego.

Istotnym parametrem wpływającym na efektywne usuwanie CO₂ ze strumienia gazu procesowego jest skład roztworu absorpcyjnego. Węzeł Benfielda pracuje w oparciu o aktywowany gorący roztwór węglanu potasu. Aktywator roztworu jest czynnikiem, który w sposób istotny wpływa na aktywność roztworu i zwiększenie jego możliwości absorpcyjnych.

Ł-INS wprowadził na rynek aminowy aktywator roztworu Benfielda, o handlowej nazwie INS-13. Skład aktywatora został opracowany w ramach projektu rozwojowego, podczas realizacji którego przeprowadzono szereg badań w skali laboratoryjnej i pilotowej potwierdzających jego skuteczność w procesie absorpcji CO₂. Obecnie aktywator INS-13 stosowany jest na 11 liniach mycia potasowego w polskich i zagranicznych zakładach chemicznych. Jego zastosowanie wpływa na optymalizację pracy węzła usuwania CO₂, a w szczególności umożliwia:

- znaczące obniżenie stężenia CO₂ na wylocie z absorbera;
- zwiększenie wydajności instalacji;
- zmniejszenie cyrkulacji roztworu myjącego;
- zmniejszenie zużycia energii w procesie regeneracji;
- zmniejszenie strat aktywatora;
- zmniejszenie zużycia środka przeciwpiennego.



Rysunek 1. Wpływ dodatku aktywatora INS-13 na odmycie dwutlenku węgla w węźle Benfielda

**Wodór w polskich zakładach chemicznych – odzysk,
oczyszczanie i zagospodarowanie**

Martyna Niżnik¹, Cezary Możeński¹, Ewa Soszyńska-Sumorek¹, Agnieszka Dobrzyńska-Inger¹

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych,
Al. Tyśiąclecia Państwa Polskiego 13a, 24-110 Puławy*

martyna.niznik@ins.lukasiewicz.gov.pl

Sieć Badawcza Łukasiewicz- Instytut Nowych Syntez Chemicznych posiada szerokie kompetencje w obszarze technologii wodorowych. Grupa Badawcza Technologie Przemysłowe i Dekarbonizacja (Sieć Badawcza Łukasiewicz - INS) realizuje zarówno projekty badawcze, badawczo-rozwojowe jak i wdrożenia przemysłowe w obszarze odzysku, oczyszczania i zagospodarowania wodoru.

1. Osuszanie gazu syntezowego na sitach molekularnych

Ze względu na ekonomikę produkcji w skali przemysłowej najczęściej stosowaną metodą otrzymywania wodoru, jest reforming parowy gazu ziemnego. Poprzez dobór parametrów procesu (stosunek H_2O/C , ciśnienie i temperatura) otrzymywany jest gaz o zróżnicowanym składzie. Gaz syntezowy do produkcji amoniaku, w którym oprócz wodoru występuje azot, wymaga usunięcia tlenków węgla w ciągu technologicznym przygotowania gazu. Ostatnim z możliwych procesów wężła oczyszczania jest usuwanie wody. Pełne osuszenie gazu świeżego syntezowego umożliwia zmianę trybu pracy wężła syntezy amoniaku, czego efektem jest zmniejszenie zużycia energii w pętli. Instytut realizuje obecnie, na linii o wydajności 1300 t/dobę, projekt osuszania strumienia gazu syntezowego metodą adsorpcji na sitach molekularnych.

2. Wydzielanie wodoru z gazu koksowniczego

Gaz koksowniczy, uzyskiwany w procesie pirolizy węgla uważany jest za interesujący surowiec wodoronośny (do 55% obj. H_2). W trakcie realizacji jest projekt, który ma na celu wykazanie możliwości wydzielenia, ze strumienia gazu koksowniczego, wodoru o parametrach jakościowych spełniających wymagania normy ISO 14687:2019 poprzez zastosowanie rozwiązań technologicznych uwzględniających metody katalityczne i adsorpcyjne.

3. Zagospodarowanie “niebieskiego” wodoru na instalacji amoniaku

Idąc naprzeciw ciągłemu dążeniu do minimalizowania emisji niepożądanych gazów wytwarzanych w instalacjach przemysłowych, a tym samym zastępowania wodoru “szarego” (powstającego na drodze reformingu gazu ziemnego) na inny rodzaj wodoru, Grupa Badawcza Technologie Przemysłowe i Dekarbonizacja opracowała koncepcję zagospodarowania strumienia czystego wodoru pochodzącego z procesu odwodornienia propanu na potrzeby syntezy amoniaku. Opracowana technologia pozwoli na ograniczenie zużycia gazu ziemnego do procesu, przy zachowaniu wielkości produkcji na stałym poziomie. Pozytywny wynik realizowanego projektu przełoży się na pozyskanie informacji dotyczących możliwości pracy układu hybrydowego, łączącego wykorzystanie wodoru pochodzącego z różnych źródeł, a docelowo „zielonego” wodoru z elektrolizy.

4. “Zielony” wodór

Możliwość otrzymania wodoru w procesie elektrolizy, zwłaszcza gdy jest on wytwarzany przy użyciu energii ze źródeł odnawialnych, stanowi kluczowy element transformacji w kierunku gospodarki niskoemisyjnej. Niestety obecnie jest to metoda droższa od klasycznych. W perspektywie nie dłuższej niż 10 lat oczekuje się, że rozwój technologii, inwestycje i wsparcie legislacyjne, związane z ograniczaniem negatywnego wpływu przemysłu na środowisko, spowoduje znaczący spadek ceny wytwarzania „zielonego” wodoru, a to może przełożyć się na zwiększone zainteresowanie wykorzystaniem tego źródła wodoru w procesach przemysłowych.



Wpływ modernizacji elementów reaktora utleniania amoniaku na stabilizację pracy katalizatora do wysokotemperaturowego rozkładu N_2O

Jakub Rajewski, Artur Olszak, Magdalena Saramok, Monika Ruszak, Paweł Capała,
Wojciech Kowalik, Marcin Wilk

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntezy Chemicznych, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a,
24-110 Puławy, jakub.rajewski@ins.lukasiewicz.gov.pl

Podtlenek azotu (N_2O) jest jednym z najbardziej szkodliwych gazów cieplarnianych, którego współczynnik globalnego ocieplenia (GWP) jest blisko 300 razy większy niż w przypadku dwutlenku węgla (CO_2). W związku z jego trwałością w atmosferze i negatywnym wpływem na warstwę ozonową, redukcja emisji N_2O stanowi istotne wyzwanie dla przemysłu chemicznego, szczególnie w sektorze produkcji kwasu azotowego.

Etapem produkcji kwasu azotowego, w którym jako produkt uboczny powstaje N_2O jest proces utleniania amoniaku (NH_3) do tlenku azotu (NO). Proces ten jest realizowany w reaktorze w obecności platynowo-rodowych siatek katalitycznych. W odpowiedzi na problem emisji N_2O , Łukasiewicz - INS opracował rozwiązanie technologiczne oparte na autorskim katalizatorze PKR, umieszczanym w reaktorze, bezpośrednio pod pakietem siatek katalitycznych. Technologia ta umożliwia rozkład co najmniej 90% N_2O obecnego w gazach procesowych.

Głównym, wewnętrznym elementem reaktora, w którym zamontowany jest pakiet siatek katalitycznych oraz katalizator do wysokotemperaturowego rozkładu podtlenku azotu (HT de N_2O) jest kosz katalityczny (Rys. 1). Na podstawie doświadczeń eksploatacyjnych wykazano, że skuteczność działania katalizatora determinowana jest nie tylko jego formułą, lecz również w istotnym stopniu warunkami mechanicznymi pracy złoża katalitycznego. Dlatego kluczowym elementem technologii Łukasiewicz - INS jest zastosowanie opatentowanej konstrukcji kosza katalitycznego. Opracowane zmiany obejmują m.in. oryginalną konstrukcję kosza z elementem kompensacyjnym, zastosowanie specjalnej konstrukcji dolnych elementów kosza oraz uszczelnień, co pozwala na eliminację bocznikowania przepływu gazów (by-pass), ograniczenie deformacji termicznych (temperatura pracy może sięgać nawet 940°C) oraz zapewnienie trwałej stabilizacji złoża katalizatora HT de N_2O .

Wdrożone w instalacjach przemysłowych rozwiązania Łukasiewicz – INS pokazują, że skuteczna redukcja emisji podtlenku azotu wymaga podejścia systemowego, w którym aspekty technologiczne i mechaniczne są traktowane, jako równie istotne. Integracja rozwiązania katalizatora HT-de N_2O (PKR) z zoptymalizowaną konstrukcją kosza katalitycznego stanowi przykład technologii, która nie tylko gwarantuje dotrzymanie przez producentów wymagań środowiskowych (zgodnie z dyrektywą 2010/75/UE), ale też umożliwia wydłużenie czasu eksploatacyjnego katalizatora i przyczynia się do zwiększenia niezawodności pracy instalacji przemysłowej.



Rys. 1. Widok wnętrza reaktora utleniania NH_3 w instalacji kwasu azotowego z zainstalowanym katalizatorem PKR.

Formowane zeolity Y vs katalizator procesu fluidalnego krakingu katalitycznego w krakingu polipropylenu

Oliwia Rogala^a, Karolina A. Tarach^a, Louwanda Lakiss^b, Valentin Valtchev^b, Jean-Pierre Gilson^b, Kinga Góra-Marek^a

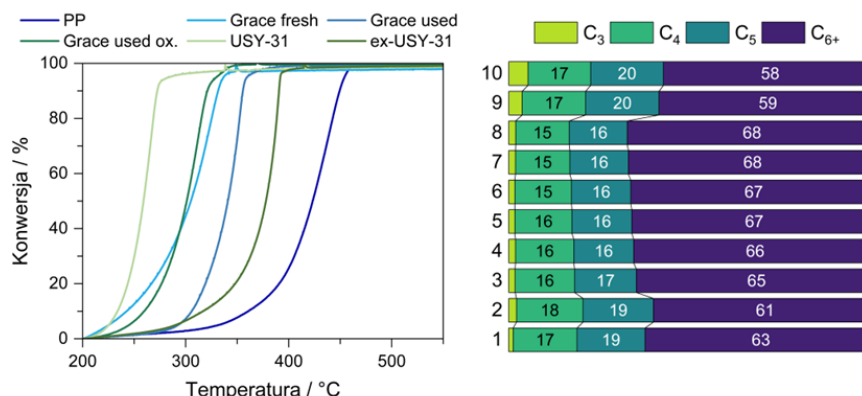
^aWydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska

^bNormandie Université, Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, Caen 14000, France

oliwia.rogala@doctoral.uj.edu.pl

Tworzywa sztuczne są wszechobecne w naszym życiu – produkuje się z nich opakowania na żywność, elementy urządzeń elektronicznych czy komponenty maszyn. Przewiduje się, że w ciągu 40 lat ich produkcja, w porównaniu do obecnej, wzrośnie prawie trzykrotnie. Pomimo wygody wynikającej z ich użytkowania, wysoki popyt i produkcja tworzyw sztucznych na tak dużą skalę stwarzają poważne problemy związane z gospodarowaniem odpadami, zwłaszcza że tylko 10% tworzyw sztucznych jest poddawane recyklingowi. Z kolei tylko 1% odpadów jest poddawanych recyklingowi chemicznemu, tj. katalitycznej transformacji do produktów wartościowych dla przemysłu chemicznego, czy prekursorów paliw. Obecnie nie istnieje jednak alternatywa dla plastiku i jest mało prawdopodobne, abyśmy zmniejszyli jego produkcję lub zwiększyli poziom recyklingu w najbliższej przyszłości. Zamiast więc myśleć o plastiku jako o odpadzie, powinniśmy zacząć postrzegać go jako zasób.

Plastik, podobnie jak ropa naftowa, składa się z bardzo długich cząsteczek zbudowanych głównie z atomów węgla i wodoru. Cząsteczki te można podzielić na mniejsze, tak jak to się dzieje w procesie fluidalnego krakingu katalitycznego (FCC). Katalizator tego procesu składa się w od 15 do 50% zeolitu, który stanowi fazę aktywną. Pozostałe składniki to matryca, która zapewnia dodatkową aktywność katalityczną, a także wypełnienie i spoiwo, zwiększające stabilność mechaniczną katalizatora. W naszych badaniach porównaliśmy potencjał katalityczny zeolitów Y o różnych stosunkach Si/Al uformowanych w tzw. “wytlóczki” (ang. extrudates) z katalizatorami procesu FCC dostarczonymi przez firmę Grace. Badanym procesem był w katalityczny kraking polipropylenu (PP) umożliwiający transformację PP w prekursorów paliw. Właściwości katalityczne, zostały scharakteryzowane dzięki wykorzystaniu analizy termogravimetrycznej (TGA) i spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) w modzie operando, połączonej z chromatografią gazową do monitorowania produktów reakcji. Dokonano również analizy koksu osadzonego na katalizatorach. Poniższy rysunek przedstawia krzywe termogravimetryczne dla niektórych z badanych katalizatorów oraz przykład wyników selektywności.



Rys. 1. Krzywe konwersji dla katalizatorów w krakingu PP (po lewej) i przykładowe wyniki selektywności (po prawej).

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane z środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu OPUS 22 nr 2021/43/B/ST4/00307.

**Transformacja metanu i dwutlenku węgla do produktów o wartości
dodanej katalizowana przez zeolity Cu-FER**

Julia Sobalska¹, Kinga Mlekodaj², Karolina A. Tarach¹, Olena Tynkevych¹, Dalibor Kaucký²,
Przemysław Rzepka², Mark A. Newton², Edyta Tabor², Kinga Góra-Marek¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Gronostajowa 2, Kraków 30-387, Polska

² J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, 182 23 Praga, Republika Czeska

e-mail: julia.sobalska@doctoral.uj.edu.pl

Rosnąca aktywność przemysłowa w znacznym stopniu przyczynia się do emisji gazów cieplarnianych, a tym samym do znacznych zmian klimatycznych na ziemi. W związku z tym przekształcanie metanu i dwutlenku węgla – dwóch głównych gazów cieplarnianych – w produkty o wartości dodanej (metanol, kwas octowy, i in.), budzi coraz większe zainteresowanie. Niestety, wysoka stabilność termodynamiczna tych cząsteczek sprawia, że ich transformacja jest w znacznym stopniu utrudniona i stanowi poważne wyzwanie dla procesów katalitycznych angażujących oba substraty.

Przedstawione poniżej wyniki dotyczą badań aktywności katalitycznej zeolitów o strukturze ferrierytu modyfikowanych jonami miedzi, w różnych ilościach, tj. Cu-FER-L (Cu/Al=0.06) oraz Cu-FER-H (Cu/Al=0.24), w procesie transformacji CO₂ i CH₄ do metanolu i kwasu octowego. Techniki spektroskopowe, takie jak XAS, UV-vis i FTIR, wykazały dominujący udział izolowanych kationów Cu⁺/Cu²⁺ w katalizatorze o niższym obciążeniu miedzią (Cu-FER-L), podczas gdy formy Cu-oxo były obecne w znacznej ilości w zeolicie Cu-FER-H¹. Badania spektroskopowe FT-IR sprzężone z analizą spektrometrii mas FT-IR&MS, potwierdziły powstawanie kwasu octowego w obecności obu katalizatorów. W przypadku Cu-FER-L transformacja dwutlenku węgla i metanu zachodziła w niższych temperaturach. Ponadto, eksperymenty przeprowadzone w warunkach izotermicznych ujawniły kluczowy wpływ form miedzi na selektywność badanej reakcji. Katalizator Cu-FER-L, zawierający znaczną frakcję izolowanych kationów, przy udziale centrów kwasowych Brønsteda, sprzyjał powstawaniu kwasu octowego z mieszaniny CH₄/CO₂. Z kolei obecność tlenkowych form miedzi w zeolicie Cu-FER-H determinowała powstawanie metanolu jako głównego produktu reakcji.

Przeprowadzone analizy spektroskopowe dostarczyły istotnych informacji dotyczących projektowania katalizatorów miedziowych, umożliwiających bardziej wydajną i selektywną konwersję CO₂ i CH₄ w łagodnych warunkach.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu nr. 2022/47/I/ST4/00607

1. Sobalska, J.; Mlekodaj, K.; Tarach, K. A.; Tynkevych, O.; Kaucký, D.; Rzepka, P.; Newton, M. A.; Tabor, E.; Góra-Marek, K., Methanol and Acetic Acid from CH₄ and CO₂: The Role of Copper Speciation in Zeolite Cu-FER. ChemCatChem n/a (n/a), e202500174.

Synteza i charakterystyka fizykochemiczna oraz badania aktywności przeciwnowotworowej wyizolowanych *in situ* N-skorpionowych kompleksów kobaltu

Adach Anna^a, Daszkiewicz Marek^b, Tyszka-Czochara Małgorzata^c

^aInstytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce,

^bInstytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

^cCollegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Medyczna 9, 30-688 Kraków

Od wielu lat obserwuje się stały wzrost zainteresowania związkami koordynacyjnymi o właściwościach przeciwnowotworowych. Pierwotnie przedmiotem takich badań była cisplatyna - lek wprowadzony w latach 70-tych ubiegłego wieku. Jednak z uwagi na dużą toksyczność i poważne skutki uboczne towarzyszące terapii z zastosowaniem cisplatyny, aktualnie prowadzi się poszukiwania nowych związków koordynacyjnych na bazie innych, niż platyna jonów. Wśród tych związków niezwykle interesującą grupę stanowią kompleksy Co(II) z polipirazolowymi ligandami będącymi analogami polipirazoloboranów, nazywanych ligandami skorpionowymi. Związki takie po raz pierwszy zostały zsyntezowane i opublikowane przez Świętosława Trofimenko [1]. Aktualnie nazwy „ligandy skorpionowe” używa się również do opisu szczególnego sposobu koordynacji wielopodstawionych N,N,N- trispirazoloamin [2-4].

Przedmiotem badań tej pracy jest synteza analogów kompleksów skorpionowych otrzymanych *in situ* z prekursora 1-hydrokso-3,5-dimetylopirazolu (L^0) oraz metalicznego kobaltu jako substratów. W niniejszej pracy prezentowane są dwa nowe kompleksy $[CoL^SNO_3]NO_3$ oraz $[CoL^SNO_3][CdBr_4]$, wyizolowane w postaci monokryształów, zawierające wytworzony *in situ* skorpionowy ligand N,N,N-tris(3,5-dimetylopirazol-1-yl)metyloaminę (L^S).

Otrzymane związki zostały scharakteryzowane metodami: X-ray, spektroskopowymi (IR, UV-VIS) oraz magnetycznymi, a także wykonano badania w kierunku określenia ich potencjału przeciwnowotworowego. W tym celu wykorzystano model komórkowy *in vitro*. Cytotoksyczność związków oznaczano testem MTT z wykorzystaniem prawidłowych ludzkich fibroblastów (linia BJ) i dwóch linii komórek gruczolakoraka jelita grubego (*colorectal adenocarcinoma*, SW 480 i SW 620), pochodzących od tego samego pacjenta, lecz reprezentujących dwa różne stadia choroby nowotworowej.

Aktywność każdego z badanych związków wyrażono jako IC_{50} .

Stwierdzono, że badane kompleksy charakteryzuje wysoka aktywność przeciwnowotworowa i jednocześnie znacząca selektywność działania względem komórek nowotworowych. Wyniki analiz toksyczności kompleksów, wskazują na obiecujący profil działania zsyntezowanych połączeń koordynacyjnych. Korelacja wyników badań strukturalnych z wynikami badań aktywności biologicznej wpisuje się w poszukiwanie zależności struktura-właściwości przeciwnowotworowe, które są istotne dla projektowania kolejnych, potencjalnych chemioterapeutyków. Dotychczasowe badania prezentowanych w tej pracy kompleksów kobaltu z ligandami N-skorpionowymi dowodzą, że związki te mogą okazać się interesującą grupą aspirującą do badań *in vivo*.

[1] S. Trofimenko Coord. Chem. Rev. 93 (1993) 943.

[2] M. Pellei, G. Papini, G. Lobbia, C. Santini, Curr. Bioact. Comp. 5 (2009) 321.

[3] A. Adach, J. Copord. Chem., 5 (2017) 757-779.

[4] A. Adach, M. Tyszka-Czochara, M. Daszkiewicz, Acta Cryst.). C79 (2023) 520-529.

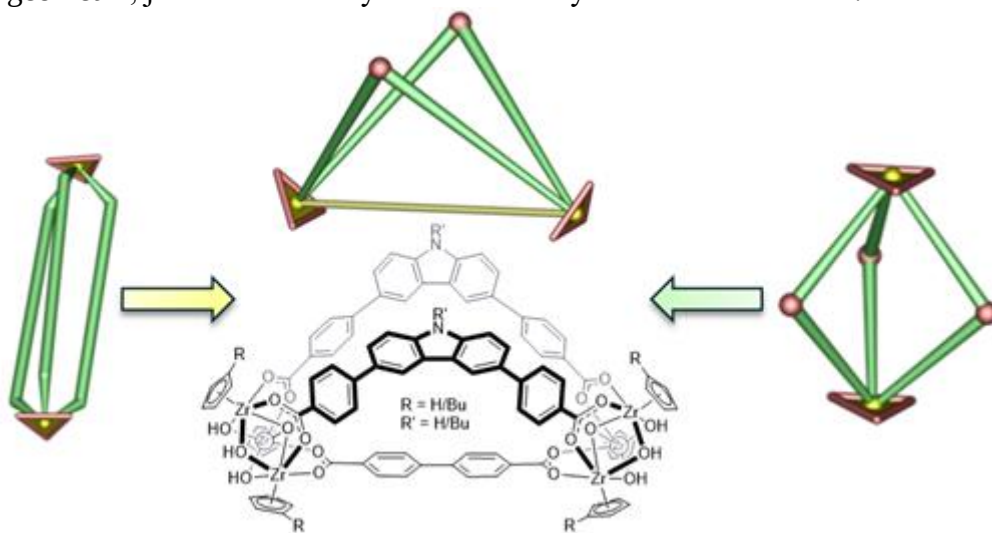
Cyrkonowe poliedry metaliczno-organiczne o obniżonej symetrii

Emilian Stachura, Alicja Król, Paweł Adamczyk, Wojciech Bury

Wydział Chemii Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

emilian.stachura@uwr.edu.pl.

Cyrkonowe poliedry metaliczno-organiczne (ang. *Zirconium Metal-Organic Polyhedra*, **ZrMOP**) są układami molekularnymi o ściśle zdefiniowanej strukturze, wysokiej stabilności termicznej i odporności chemicznej. W przeciwieństwie do materiałów typu MOF są rozpuszczalne, co zwiększa dostęp do centrów aktywnych czyniąc je atrakcyjnymi układami w katalizie czy uwalnianiu leków.^[1,2] Ze względu na zróżnicowaną geometrię łączników wykorzystywanych w syntezie, można wyróżnić kilka charakterystycznych topologii molekularnych, takich jak: cygaro, latarnia, tetraedr, sześcian, kołyska czy misa. Do tej pory poznane i opublikowane klatki ZrMOP charakteryzują się obecnością jednego rodzaju łącznika w strukturze, co nadaje im unikalne właściwości i określoną symetrię. Ostatnio Bloch i współpracownicy wykazali możliwość syntezy klatek zawierających różne ligandy o tej samej geometrii, jednak nie zostały one scharakteryzowane strukturalnie.^[3]



Rys. 1. Schematyczna reprezentacja nowej topologii klatki cyrkonowej.

Celem niniejszej pracy było zaprojektowanie i synteza cyrkonowych klatek o nowej topologii, łączącej w sobie dwa ligandy karboksylanowe o różnej geometrii. Ze względu na budowę przestrzenną węzłów $[(ZrCp)_3(\mu_3-O)(\mu_2-OH)_3]^{4+}$, wykorzystano dwa łączniki: liniowy i kątowy, których geometria zapewnia optymalne dopasowanie w strukturze klatki. Otrzymaliśmy serię klatek o oryginalnej topologii, odzwierciedlającej kształt kanapki *taco*. Budowa nowych klastrów ZrTACO została potwierdzona metodami spektralnymi i rentgenostrukturalnie. Klatki ZrTACO stanowią pierwsze przykłady ZrMOP, w których jednoznacznie potwierdzono krystalograficznie współwystępowanie dwóch ligandów o odmiennych geometriach.

Podziękowanie: Prezentowane badania zostały częściowo sfinansowane dzięki wsparciu Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu UMO-2024/53/B/ST5/03556.

1. P. Delgado, J. D. Martin-Romera, C. Perona, R. Vismara, S. Galli, C. R. Maldonado, F. J. Carmona, N. M. Padial, J. A. R. Navarro, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2022, 14, 23, 26501–26506.
2. C. Perona-Bermejo, R. Vismara, N. M. Padial, N. Almora-Barrios, C. R. Maldonado, T. J. Bandosz, P. Garrido-Barros, F. J. Carmona, J. A. R. Navarro, Adv. Funct. Mater., 2024, 34, 45, 2405785.
3. M. N. Morey, C. M. Montone, M. R. Dworzak, G. P. A. Yap, E. D. Bloch, Chem. Sci., 2025, 2, 16, 816-823.

Katalizatory kobaltowe na nośniku cerowym modyfikowanym jonami prazeodymu do produkcji wodoru w procesie reformingu parowego etanolu

Joanna Lupa¹, Marcin Cichy², Magdalena Greluk², Marek Rotko², Grzegorz Słowik²,
Agnieszka Kierys², Gabriela Grzybek³

¹*Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
ul. Weteranów 18, 20-400 Lublin*

²*Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin*

³*Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

joanna.lupa@mail.umcs.pl

Poszukiwanie alternatywnych źródeł energii wobec paliw kopalnych jest kluczowe dla ograniczenia zmian klimatycznych. Wodór, ze względu na wysoką gęstość energii i brak emisji ditlenku węgla, jest postrzegany jako idealny w przyszłości nośnik energii. Reforming parowy etanolu w temperaturze 450–600 °C stanowi obiecującą metodę jego produkcji. Katalizatory kobaltowe są uznawane za jedno z najbardziej perspektywicznych układów do reformingu parowego etanolu, ponieważ charakteryzują się aktywnością porównywalną z metalami szlachetnymi w zakresie rozrywania wiązań C—C w umiarkowanych temperaturach, przy znacznie niższych kosztach. Ich główne ograniczenia, takie jak skłonność do spiekania oraz dezaktywacja wynikająca z tworzenia depozytu węglowego, mogą być częściowo zredukowane poprzez odpowiedni dobór nośnika. Tlenek CeO₂, jest często proponowany jako nośnik dla katalizatorów kobaltowych procesu reformingu parowego etanolu ze względu na wysoką zdolność magazynowania i uwalniania tlenu, wynikającą z cykli redoks Ce⁴⁺/Ce³⁺, co ogranicza powstawanie węgla na powierzchni katalizatora i poprawia jego stabilność. Niestety zastosowanie CeO₂ jest ograniczone ze względu na jego niską stabilność termiczną — w wysokich temperaturach, jak i przy wysokich prężnościach pary wodnej ulega spiekaniu, co prowadzi do utraty kluczowych właściwości związanych z magazynowaniem i uwalnianiem tlenu. Właściwości redoks oraz odporność na spiekanie można jednak istotnie poprawić poprzez częściową substytucję jonami metali obcych, takich jak Ga³⁺, La³⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺ czy Pr⁴⁺. Tlenek prazeodymu, podobnie jak tlenek cer, charakteryzują się wysoką mobilnością jonów tlenu i zdolnością do przechodzenia pomiędzy stopniami utlenienia +3 i +4, co pozwala na efektywne uczestnictwo w reakcjach redoks. Domieszkowanie CeO₂ jonami prazeodymu prowadzi do znacznego zwiększenia liczby defektów tlenowych na powierzchni, co przekłada się na podwyższoną odporność na zawęglanie oraz lepszą stabilność katalizatora w procesie reformingu parowego etanolu. Ponadto, obecność prazeodymu wpływa na wzmocnienie oddziaływań między nośnikiem a metalem fazy aktywnej, co może ograniczać zjawisko spiekania krystalitów kobaltu [1-4].

W niniejszej pracy tlenek ceru modyfikowany jonami prazeodymu wytworzono metodą odwzorowania z użyciem twardego templat Amberlite XAD7HP i osadzono na nim fazę kobaltową metodą mokrej impregnacji. Oceniono aktywność, selektywność i odporność na zawęglanie otrzymanych katalizatorów w reformingu parowym etanolu. Ich charakterystykę fizykochemiczną przeprowadzono za pomocą XRF, XPS, XRD, adsorpcji N₂, H₂-TPR i TEM, a strukturę depozytów węglowych określono przy użyciu HRTEM.

Podziękowanie: Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o nr 2021/43/D/ST4/03016 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

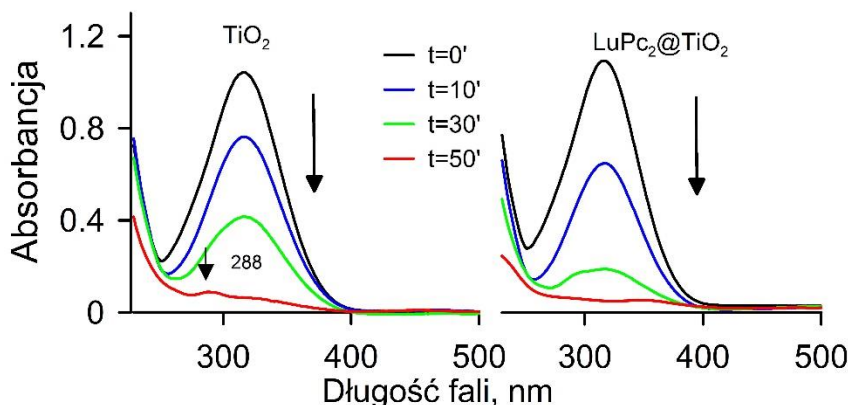
1. G. Grzybek, O. Wasilek, M. Rudzińska, P. Stelmachowski, P. Legutko, M. Greluk, G. Słowik, M. Rotko, A. Kotarba, *Catal. Today* 2024, 439, 114808
2. S. Turczyniak, D. Teschner, A. Machocki, S. Zafeiratos, *J. Catal.* 2016, 340, 321
3. H. Wang, L. Zhang, M. Yuan, T. Xu, Y. Liu, *J. Rare Earths* 2012, 30, 670
4. M. Muñoz, S. Moreno, R. Molina, *Appl. Catal. A Gen.* 2016, 526, 84

**Fotodegradacja 4-nitrofenolu w obecności TiO_2 aktywowanego
diftalocyjaninami lantanowców**Gabriela Dyrda

Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii i Farmacji, ul. Oleska 48, 45-052 Opole

4-nitrofenol (4-NF) jest wykorzystywany do produkcji środków owadobójczych, herbicydów i środków ochrony roślin, dlatego stanowi powszechnie występujące zanieczyszczenie w systemach wodnych. Skutecznym sposobem unieszkodliwiania 4-NF jest fotokataliza heterogeniczna wykorzystująca ditlenek tytanu (TiO_2) jako katalizator. Efektywność ditlenku tytanu modyfikuje się poprzez modyfikację powierzchni np. poprzez impregnację metalami, niemetalami, czy barwnikami, np. diftalocyjaninami lantanowców, tworząc katalizatory hybrydowe [1].

Zbadano aktywność katalizatorów hybrydowych tj. $\text{DyPc}_2@\text{TiO}_2$, $\text{ErPc}_2@\text{TiO}_2$ i $\text{LuPc}_2@\text{TiO}_2$ oraz czystą matrycę (micro- TiO_2) w procesie fotodegradacji 4-nitrofenolu w wodzie o $\text{pH}=2$. Na rys.1. przedstawiono proces fotodegradacji 4-nitrofenolu w obecności czystej matrycy TiO_2 i katalizatora hybrydowego $\text{LuPc}_2@\text{TiO}_2$ (0.09g) w czasie 50 min ($C_{4\text{-NF}} = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$).



Rys. 1. Fotodegradacja 4-nitrofenolu w obecności TiO_2 i katalizatora
hybrydowego $\text{LuPc}_2@\text{TiO}_2$ ($m_k = 0.09\text{g}$)

Stwierdzono, że katalizatory hybrydowe TiO_2 z diftalocyjaninami lantanowców przyspieszają proces fotodegradacji 4-nitrofenolu oraz zwiększają efektywność tego procesu w porównaniu do czystej matrycy TiO_2 . Produktem pośrednim procesu fotodegradacji 4-NF jest hydrochinon ($\lambda_{\text{max}} = 288 \text{ nm}$).

1. G. Dyrda, K. Kocot, A. Poliwoda, G. Mele, S. Pal, R. Słota, Hybrid TiO_2 @phthalocyanine catalysts in photooxidation of 4-nitrophenol: Effect of the matrix and sensitizer type, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 2020, 387, 112-124

Wpływ metody syntezy na właściwości strukturalne i adsorpcyjne szkieletów metalo-organicznych z kwasem 4,4'-stilbenodikarboksylowym (H₂SDC) w kontekście remediacji środowiska

Marcin Groszek, Renata Łyszczek, Agnieszka Ostasz

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin

marcin.groszek@mail.umcs.pl

Szkielety metalo-organiczne (MOF) są zaawansowanymi strukturami krystalicznymi, których projektowalna architektura umożliwia dostosowanie właściwości fizykochemicznych do konkretnych zastosowań funkcjonalnych. Kwas 4,4'-stilbenodikarboksylowy (H₂SDC), będący sztywnym ligandem aromatycznym z dwiema grupami karboksylowymi, jest szczególnie interesujący ze względu na zdolność do tworzenia stabilnych, porowatych struktur koordynacyjnych. Materiały te wykazują duży potencjał w zastosowaniach związanych z adsorpcją czy magazynowaniem gazów. Dotychczasowe badania pokazują, że zarówno dobór centr metalicznych, jak i modyfikacja ligandów mają istotny wpływ na właściwości sorpcyjne i selektywność tych układów. Pomimo licznych doniesień dotyczących kompleksów H₂SDC z metalami przejściowymi, nadal poszukuje się nowych struktur o zoptymalizowanej zdolności adsorpcyjnej, zwłaszcza w kontekście usuwania zanieczyszczeń ze środowiska i separacji gazów [1].

Kluczowe znaczenie dla właściwości otrzymywanych kompleksów metali przejściowych (np. Co(II), Ni(II), Mn(II)) mają warunki syntezy, w tym temperatura, pH czy sposób dostarczenia energii do układu. Badania dowodzą, że odpowiednio zaprojektowane układy z ligandami aromatycznymi wykazują wysoką skuteczność w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych, takich jak barwniki organiczne. Dzięki stabilności termicznej i chemicznej, a także selektywności, materiały te są obiecującymi kandydatami do zastosowań w remediacji wód przemysłowych [2].

W niniejszej pracy przedstawiono syntezę oraz kompleksową charakterystykę nowych związków koordynacyjnych H₂SDC z jonami bloku d. Związki kompleksowe zostały otrzymane różnymi metodami (m.in. syntezą hydrotermalną, metodą wytrąceniową w środowisku wodnym, syntezą wspomaganą mikrofalami), co pozwoliło na określenie wpływu warunków syntezy na strukturę i właściwości otrzymanych materiałów. Charakterystyka fizykochemiczna obejmuje analizę metodami dyfrakcji rentgenowskiej (PXRD), spektroskopii w podczerwieni (ATR-FTIR) i UV-VIS, a także badania porozymetryczne oraz analizę termiczną (TG-DSC). Badania te pozwoliły na określenie optymalnych warunków syntezy celem otrzymania związków o najlepszych właściwościach sorpcyjnych.

1. C. Jeong, M.Z. Ansari, A.H. Anwer, S.-H. Kim, A. Nasar, M. Shoeb, F. Mashkoor, Sep. Purif. Technol. 2023, 305, 122416.
2. V.D. da Silva, K. Zalewska, Z. Petrovski, C.D. Buarque, L.C. Branco, P.M. Esteves, Mater. Today Sustain. 2023, 21, 100279.

Wpływ warunków preparatyki i promocji potasem na aktywność katalizatorów K-Co/CeO₂ w reformingu parowym etanolu

Gabriela Grzybek¹, Andrzej Wójtowicz¹, Magdalena Greluk², Grzegorz Słowik²,
Piotr Legutko¹, Andrzej Kotarba¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska.

²Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, Polska

g.grzybek@uj.edu.pl

Gwałtowny wzrost światowego zapotrzebowania na energię, zmiany klimatyczne spowodowane masową emisją CO₂ oraz ograniczone zasoby paliw kopalnych skutkują intensywnymi poszukiwaniami nowych, odnawialnych i przyjaznych dla środowiska źródeł energii. Zastosowanie wodoru jako paliwa uznaje się za obiecujące rozwiązanie ze względu na jego wysoką gęstość energetyczną i zerową emisję CO₂ podczas spalania [1]. Reforming parowy etanolu (ESR) jawi się jako potencjalnie efektywna metoda produkcji wodoru poprzez wykorzystanie biomasy [2]. W niniejszych badaniach opracowaliśmy wydajne katalizatory kobaltowe na bazie nośnika tlenku ceru, domieszkowane potasem do procesu ESR. CeO₂ został wybrany jako nośnik ze względu na jego wysoką aktywność w spalaniu osadów węglowych [3], powstających na powierzchni katalizatora podczas reakcji ESR. Z kolei kobalt jest znany z wysokiej efektywności w procesie rozerwania wiązania C-C, czyli etapu istotnego w reakcji ESR.

Przygotowano serię nośników CeO₂ wykorzystując różne metody preparatyki, takie jak metoda hydrotermalna (CeO₂(HT)), synteza sonochemiczna (CeO₂(SC)), oraz metoda twardego szablonu [4]. Otrzymane materiały, jak również komercyjnie dostępny CeO₂ firmy Sigma-Aldrich (CeO₂(COM)), przetestowano w modelowym eksperymencie spalania sadzy (z wykorzystaniem komercyjnej sadzy Printex U) w przepływie 5% tlenu w helu, w trybie ścisłego i luźnego kontaktu [5]. Uzyskane wyniki wskazały na najlepsze działanie układu CeO₂(HT). Materiał ten wybrano jako nośnik dla katalizatorów kobaltowych do reakcji ESR. Katalizatory otrzymano stosując trzy metody nanoszenia fazy kobaltowej: hydrotermalną – Co(HT)/CeO₂(HT), sonochemiczną – Co(SC)/CeO₂(HT) oraz impregnacji – Co(IWI)/CeO₂(HT) oraz zadotowano potasem. Katalizatory dokładnie scharakteryzowano pod kątem właściwości strukturalnych i powierzchniowych za pomocą szerokiego spektrum technik badawczych (XRD, RS, XPS, DR-UV/Vis, H₂-TPR oraz mikroskopii SEM i TEM) oraz przetestowano w procesie ESR (500°C, EtOH:H₂O 1:4, 21 h).

Uzyskane wyniki wskazują na najwyższą efektywność działania katalizatora Co(SC)/CeO₂(HT). Dodatkowo dla tego układu stwierdzono najsilniejszy efekt promocyjny dotacji potasem. Różnice w aktywności katalitycznej układów Co/CeO₂ otrzymanych różnymi metodami wyjaśniono w oparciu o różnice w morfologii tlenku ceru, stosunku stężeń Ce³⁺/Ce⁴⁺ na jego powierzchni oraz dyspersji aktywnej fazy kobaltowej. Pozytywny efekt dotacji potasem związany jest z modyfikacją mechanizmu reakcji i tym samym selektywności do poszczególnych produktów. Ponadto, obecność promotora potasowego wpływa pozytywnie na proces utleniania depozytu węglowego powstającego się w trakcie procesu ESR.

Podziękowanie: Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, grant nr 2021/43/D/ST4/03016.

1. R. Kumar, R. Singh, S. Dutta, *Energy Fuels* 38 (2024) 2601–2629.
2. X. Feng, Y. Zhao, Y. Zhao, H. Wang, H. Liu, Q. Zhang, *RSC Advances* 13 (2023) 23991.
3. S. B. Putla, M. Kamali, B. Swapna, B. M. Reddy, P. Sudarsanam, *ACS Appl. Nano Mater.* 7 (2024) 6749–6771.
4. A. Sienkiewicz, A. Kierys, *Microporous and Mesoporous Materials* 318 (2021) 111032.
5. G. Grzybek, A. Wójtowicz, P. Legutko, M. Greluk, G. Słowik, A. Sienkiewicz, A. Adamski, A. Kotarba, *Molecules* 30 (2025) 358.

**Dostrajanie aktywności antybiofilmowej kompleksów rutenu
z N-heteroaromatycznymi kwasami karboksylowymi.****Łączenie skuteczności biologicznej kompleksów z efektami strukturalnymi**

Agnieszka Jabłońska-Wawrzycka¹, Patrycja Rogala¹, Maciej Hodorowicz², Grzegorz Czerwonka³,
Justyna Kalinowska-Thuścik², Marta Karpiel^{2,4}

¹ Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce,

² Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

³ Instytut Biologii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce

⁴ Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński, ul. prof. S. Łojasiewicza 11,
30-348 Kraków

agnieszka.jablonska-wawrzycka@ujk.edu.pl

Jednym z priorytetowych kierunków badań współczesnej chemii koordynacyjnej i medycznej jest poszukiwanie nowych kompleksów wykazujących aktywność biologiczną istotną z punktu widzenia leczenia chorób zakaźnych. W dobie wzrostu infekcji wywołanych mikroorganizmami, poszukiwanie nowych związków o działaniu bakteriobójczym jest niezwykle ważne. Pośród najbardziej niebezpiecznych bakterii jest wielooporny szczep *Pseudomonas aeruginosa*, który wywołując ciężkie infekcje przyczynia się do wysokiej śmiertelności u hospitalizowanych pacjentów. Warto zwrócić uwagę, że antybiotykooporność związana jest głównie z mechanizmem patogenności drobnoustrojów, czyli zdolnością do tworzenia biofilmów. Powszechnie znane jest działanie jonów metali jako środków farmakologicznych, dlatego też obecne badania koncentrują się na preparatyce nowych związków koordynacyjnych metali przejściowych z wybranymi bioligandami oraz określeniu ich potencjalnych możliwości aplikacyjnych.

Celem prowadzonych przez nasz zespół badań było uzyskanie wiedzy na temat aktywności bakteriostatycznej i antybiofilmowej syntetyzowanych kompleksów rutenu, a tym samym próba określenia przydatności otrzymanych związków jako potencjalnych preparatów biologicznych wobec *P. aeruginosa*. Istotny wpływ na właściwości biologiczne kompleksów metali przejściowych ma struktura liganda. Jest to dobry sposób na modyfikowanie właściwości biologicznych kompleksów rutenu, a tym samym zwiększenie jego efektywności. Interesujące pod względem możliwości koordynacyjnych są kompleksy N-heteroaromatycznych kwasów karboksylowych [1, 2], dlatego też tę grupę związków poddano charakterystyce strukturalnej (SC-XRD, HS) oraz fizykochemicznej, celem określenia ich właściwości spektroskopowych (FT-IR, UV-Vis, NMR) magnetycznych i elektrochemicznych (CV, DPV). Ponadto zbadano wpływ kompleksów Ru(II), Ru(III) i Ru(IV) na wybrane czynniki wirulencji (wydzielanie piowerdyny). Bezpieczeństwo stosowania badanych kompleksów określono na podstawie ich cytotoksyczności wobec prawidłowych komórek ludzkich CHO-K1 i BEAS-2B. Aby opracować skuteczne środki, konieczne było zbadanie możliwości transportu w biomembranach oraz interakcję z białkami surowicy pełniącymi rolę nośników leków (HSA). W tym celu zastosowano metodę wygaszania fluorescencji ludzkiej albuminy. Jako predykcyjne źródło cennych informacji na temat prawdopodobieństwa wiązania się badanych kompleksów z HSA wykorzystano modelowanie molekularne metodą dokowania.

Badania prowadzone w ramach przedstawionego projektu stanowią ważny krok w poszerzaniu wiedzy niezbędnej do projektowania skuteczniejszych terapii zakażeń wywołanych przez *P. aeruginosa*.

Podziękowanie: Badania finansowane ze środków MNiSW – projekt badawczy SUPB.RN.25.220.

1. P. Rogala, G. Czerwonka, S. Michałkiewicz, M. Hodorowicz, B. Barszcz, A. Jabłońska-Wawrzycka, Chem. Biodiversity 2019, 16, e1900403

2. P. Rogala, A. Jabłońska-Wawrzycka, G. Czerwonka, M. Hodorowicz, S. Michałkiewicz, J. Kalinowska-Thuścik, M. Karpiel, K. Gałczyńska, Molecules 2024, 29, 569



Influence of polar ligands in Ni(II) and Co(II) catalysts in the (co)polymerization of olefins using high-throughput techniques

Kacper Pobłocki^{1,2}, Francesco Zaccaria², Antonio Vittoria², Vincenzo Busico², Dagmara Jacewicz¹

¹University of Gdansk, Faculty of Chemistry, Department of Environmental Technology,
80-308 Gdansk, Poland

²Federico II University of Naples, Department of Chemical Sciences, 80126 Napoli, Italy
dagmara.jacewicz@ug.edu.pl

Current research in olefin polymerization catalysis is largely centered on complex systems featuring extended aromatic ligands, often requiring multi-step syntheses that limit scalability. In contrast, this study explores the potential of simple Ni(II) and Co(II) complexes bearing polar ligands (isonicotinic acid and DMSO) as precatalysts for ethylene polymerization and ethylene copolymerization with hex-1-ene¹. Our goals were twofold: to establish rapid, one-step synthetic routes to novel catalysts, and to evaluate their performance using high-throughput catalyst screening (HTC) under industrially relevant conditions.

Using an automated HTC platform, we screened 48 catalysts in parallel at 60°C and 9 bar ethylene in toluene with MMAO (modified methylaluminoxane) as a cocatalyst (Fig.). The resulting (co)polymers were thoroughly characterized using high-temperature gel permeation chromatography (HT-GPC), analytical crystallization elution fractionation analysis (polymer char A-CEF) and ¹H/¹³C NMR spectroscopy. Molecular weights ranged from 56 to 203 kDa with dispersity indices between 3.5 and 7.4. Notably, Co(II) ion-based catalysts produced linear polyethylene, while Ni(II) complexes exhibited chain-walking behavior, leading to highly branched oligomers. The highest hex-1-ene incorporation (3.6 mol%) was observed using [NiCl₂(isonicotinic acid)₂(DMSO)₂]. While the highest catalytic activity was equal to 1430 kg_{PE} mol_{Ni}⁻¹ h⁻¹. High dispersity indices suggest multiple active species, possibly arising from cocatalyst interactions with polar ligand sites. These findings highlight the untapped potential of polar ligand-based Ni(II) and Co(II) complexes for olefin polymerization and demonstrate the power of HTC in rapidly identifying promising catalyst candidates for advanced polyolefin materials.

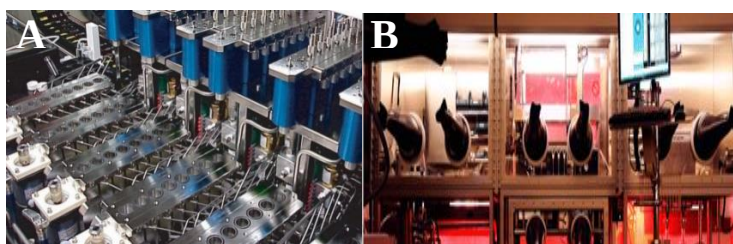


Fig. The Freeslate PPR48 high-throughput experimentation platform, designed for parallel high-pressure/temperature polymerizations in 48 reaction cells (A), is fully integrated into a triple MBraun LabMaster glovebox system (B).

Acknowledgment: The project is funded by the Ministry of Education and Science under the Pearls of Science Program Project no. PN/01/0137/2022.



1. M. Pawlak, J. Drzeżdżon, K. N. Jarzemska, R. Kamiński, K. Pobłocki, J. Datta, D. Jacewicz. ChemPhysChem, 2025, 26, 9.

Koordinacja jonów metali (II) z surfaktyną – badania spektroskopowe i strukturalneMaciej Szwechłowicz¹, Joanna Wąty², Danuta Witkowska³, Tomasz Janek¹¹*Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Chelmońskiego 37, 51-630 Wrocław, Polska*²*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Polska*³*Instytutu Nauk o Zdrowiu, Uniwersytet Opolski, Katowicka 68, 45-060 Opole, Polska*

tomasz.janek@upwr.edu.pl

Surfaktyna to naturalny biosurfaktant produkowany przez bakterie *Bacillus subtilis* [1]. Charakteryzuje się unikalną budową chemiczną, obejmującą cykliczną głowę peptydową oraz hydrofobowy łańcuch tłuszczowy, co nadaje jej wyjątkowe właściwości powierzchniowo czynne oraz zdolność do interakcji z błonami biologicznymi [2]. Celem przeprowadzonych badań było dogłębne poznanie mechanizmów wiązania surfaktyny z jonami metali dwuwartościowych, takich jak Zn(II) i Cu(II), oraz określenie wpływu tych interakcji na strukturę i właściwości cząsteczki. Wykorzystując zaawansowane techniki spektroskopowe, kalorymetryczne oraz spektrometrię mas, potwierdzono powstawanie trwałych kompleksów pomiędzy surfaktyną a badanymi jonami metali; zaobserwowano przy tym różnice w mechanizmach koordynacji jonów Zn(II) i Cu(II). Zmiany strukturalne surfaktyny wywołane wiązaniem metali mają charakter entropowy, co sugeruje reorganizację cząsteczki w kierunku bardziej uporządkowanych form. Istotną cechą surfaktyny jest jej zdolność do działania jako jonofor, czyli cząsteczka transportująca jony przez błony komórkowe. Właściwość ta czyni ją atrakcyjnym biosurfaktantem lipopeptydowym o potencjalnym zastosowaniu w medycynie, na przykład jako nośnik leków lub wspomagacz transportu terapeutycznych jonów metali. Dodatkowo surfaktyna może pełnić funkcję naturalnego chelatora metali ciężkich, co umożliwia jej wykorzystanie w ochronie środowiska. W procesach takich jak oczyszczanie ścieków, remediacja gleb czy odzysk metali z odpadów technologicznych surfaktyna może stanowić ekologiczną alternatywę dla konwencjonalnych środków chemicznych. W porównaniu do powszechnie stosowanych surfaktantów syntetycznych, surfaktyna oferuje liczne korzyści. Jest biodegradowalna, nietoksyczna, skuteczna w szerokim zakresie warunków środowiskowych, a jej działanie można dodatkowo modulować poprzez dobór odpowiedniego jonu metalu [3]. Te właściwości czynią ją obiecującym narzędziem do projektowania nowoczesnych i zrównoważonych technologii w obszarach terapeutycznych, przemysłowych oraz środowiskowych. W obliczu rosnącej potrzeby ograniczania oporności na leki oraz wdrażania bezpiecznych dla środowiska rozwiązań, surfaktyna i jej kompleksy z metalami stanowią innowacyjną i wartą dalszych badań alternatywę.

Podziękowanie: T.J. dziękuje Narodowemu Centrum Nauki (UMO-2023/51/B/NZ9/01660) za wsparcie finansowe.

1. T. Janek, E. J. Gudiña, X. Połomska, P. Biniarz, D. Jama, L. R. Rodrigues, W. Rymowicz, Z. Lazar. *Molecules* 2021, 26(12), 3488.
2. J. Bueno-Mancebo, R. Barrena, A. Artola, T. Gea, D. Altmajer-Vaz. *International Journal of Cosmetic Science* 2024, 46(5), 702-716.
3. R. A. Abdel-Rahem, R. *Tenside Surfactants Detergents* 2024, 61(1), 105-114.



Zasadowy amonowy węglan glinu (AACH) jako prekursor nośników $\text{AlF}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ w katalizatorach uwodornienia – synteza, charakterystyka i zastosowanie

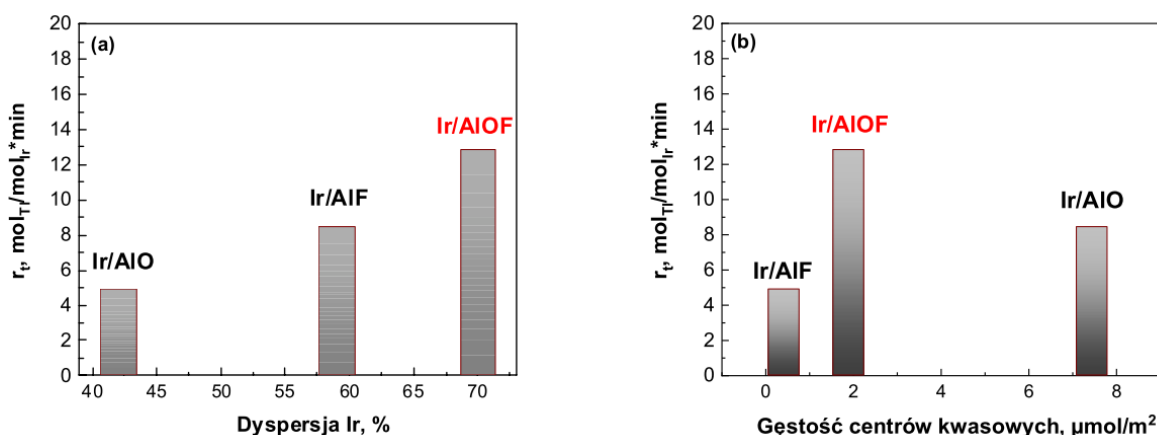
Ewa Janiszewska*, Angelika Kiderys, Mariusz Pietrowski, Jolanta Kowalska-Kuś, Agnieszka Held, Aldona Jankowska, Michał Zieliński**

Wydział Chemii, Uniwersytet im Adama Mickiewicza w Poznaniu,
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań;

*eszym@amu.edu.pl; **mardok@amu.edu.pl

W ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się właściwościom fluorków metali. Szczególnie interesujące wydają się być ich właściwości nośnikowe i katalityczne, w których to fluorki metali stały się alternatywą dla tlenków. Najważniejszym zastosowaniem fluorków metali było ich wykorzystanie w chemii fluoroorganicznej jako katalizatorów do syntezy związków fluorowęglowych przez eliminację chloru w szkodliwych chlorofluorowęglowodorach (CFCs). Układy fluorkowe są także obiecującymi katalizatorami takich reakcji jak: utlenianie etylobenzenu czy reakcje Friedela-Craftsa (alkilacja i acylacja). Innym interesującym, a zarazem bardzo ważnym zastosowaniem fluorków metali jako katalizatorów jest wykorzystanie ich w syntezie witaminy E czy witaminy K1.

Przeprowadzone badania poszerzają możliwość wykorzystania fluorków metali i układów fluorkowo-tlenkowych jako nośników katalitycznych. Stąd zastosowanie innowacyjnej metody syntezy, z wykorzystaniem zasadowego amonowego węglanu glinu (AACH - Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide) i kwasu fluorowodorowego, dla binarnych nośników oksyfluorkowych ($\text{AlF}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$) pozwoliło na otrzymanie katalizatorów irydowych o wysokiej aktywności w reakcji uwodornienia. Wykazano, że zastosowanie tych nośników zwiększa podatność fazy irydu na redukcję oraz poprawia jej dyspersję, natomiast obecność miejsc kwasowych o zróżnicowanej sile przyczynia się do wyższej aktywności katalitycznej w reakcji uwodornienia toluenu. Odpowiedni dobór proporcji AACH do HF umożliwia syntezę binarnych materiałów o kontrolowanej zawartości Al_2O_3 i AlF_3 , a także o dopasowanych właściwościach teksturalnych, strukturalnych i kwasowych. Stwierdzono, że nośnik $\text{AlF}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ po kalcynacji w temperaturze 500°C wykazuje strukturę mezoporowatą o powierzchni właściwej równej $102\text{ m}^2/\text{g}$ oraz obecność fazy $\text{AlF}_{1.96}(\text{OH})_{1.04}$, która okazała się najskuteczniejszym nośnikiem dla aktywnej fazy irydowej. Oceniono wpływ powierzchni właściwej, kwasowości nośnika oraz dyspersji irydu na aktywność katalityczną – Rysunek 1.



Rys. 1. Zależność aktywności katalitycznej w reakcji uwodornienia toluenu od dyspersji irydu (a) oraz gęstości centrów kwasowych (b).

Kompleksy metali z antybiotykami β -laktamowymi – perspektywy i wyzwania

Renata Jastrząb, Justyna Frymark, Małgorzata T. Kaczmarek, Michał Zabiszak, Monika Skrobańska, Martyna Nowak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Koordynacyjnej

Antybiotyki β -laktamowe, ze względu na obecność licznych grup funkcyjnych (karboksylowych, amidowych, aminowych) zawierających atomy donorowe tlenu i azotu, stanowią interesującą grupę ligandów zdolnych do tworzenia kompleksów z jonami metali, w tym lantanowców. Tworzenie takich kompleksów może wpływać na ich aktywność biologiczną, stabilność farmaceutyczną, a także otwierać nowe perspektywy w dziedzinie systemów dostarczania leków oraz chemii koordynacyjnej.

W ramach badań zastosowano technikę miareczkowania potencjometrycznego w celu wyznaczenia stałych trwałości kompleksów ($\log \beta$) oraz określenia specjacji dla układów w szerokim zakresie pH. Uzyskane dane pozwoliły na analizę dystrybucji form kompleksowych w zależności od pH środowiska, co umożliwia ocenę trwałości kompleksów w warunkach fizjologicznych.

Charakterystyka spektroskopowa obejmowała pomiary w podczerwieni (FT-IR), które dostarczyły informacji na temat sposobu koordynacji ligandów (zmiany w zakresie pasm C=O, C–N i grup karboksylowych), oraz badania luminescencyjne kompleksów z jonami Eu(III) i Tb(III), pozwalające na weryfikację efektywności tworzenia kompleksów i wpływu otoczenia koordynacyjnego na właściwości emisyjne.

Uzyskane wyniki podkreślają zarówno potencjał β -laktamów jako nietypowych ligandów w chemii metaloorganicznej, jak i wyzwania związane z ich niestabilnością hydrolityczną oraz złożoną strukturą wpływającą na złożoną koordynację. Przedstawione dane mogą stanowić podstawę do dalszych badań nad nowymi zastosowaniami metaloantybiotyków oraz ich zachowaniem w układach biologicznych.



Heterometallic Rare Earth Complexes for Alcoholysis of Cyclic Anhydrides

Adrian Kowaliński, Rafał Petrus

Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Smoluchowskiego 23,
50-370 Wrocław, Poland. adrian.kowalinski@pwr.edu.pl

Multimetallic synergy and cooperative effect of metal ions in heterometallic rare-earth clusters brought them special attention over the past thirty years in sensors and optical devices, in bio-imaging, or as highly enantioselective catalysts. Such complexes have shown remarkable improvements in activity and selectivity compared to their homometallic counterparts, especially in organic synthesis^[1], ring-opening polymerization^[2], polymer recycling^[3], and CO₂ related processes^[4].

In our studies, we decided to use homometallic zinc aryloxides as molecular platforms for incorporating RE^{III} metal ions between Zn^{II} ions in the dicubane motifs. This task was accomplished by performing a direct reaction of zinc clusters with RECl₃ at Zn^{II}:RE^{III} ratio of 2:1 in THF/MeOH mixture. In both reactions, ligand exchange between RECl₃ and Zn(L)₂ or Zn(OMe)(L) led to the formation of RE(L)₃ and ClZn(X) (HL = methyl salicylate; X⁻ = OMe, L, OH, Cl) species.

Heterometallic RE^{III}-Zn^{II} complexes and their homometallic zinc analogs were investigated as catalysts for alcoholysis of cyclic anhydrides.

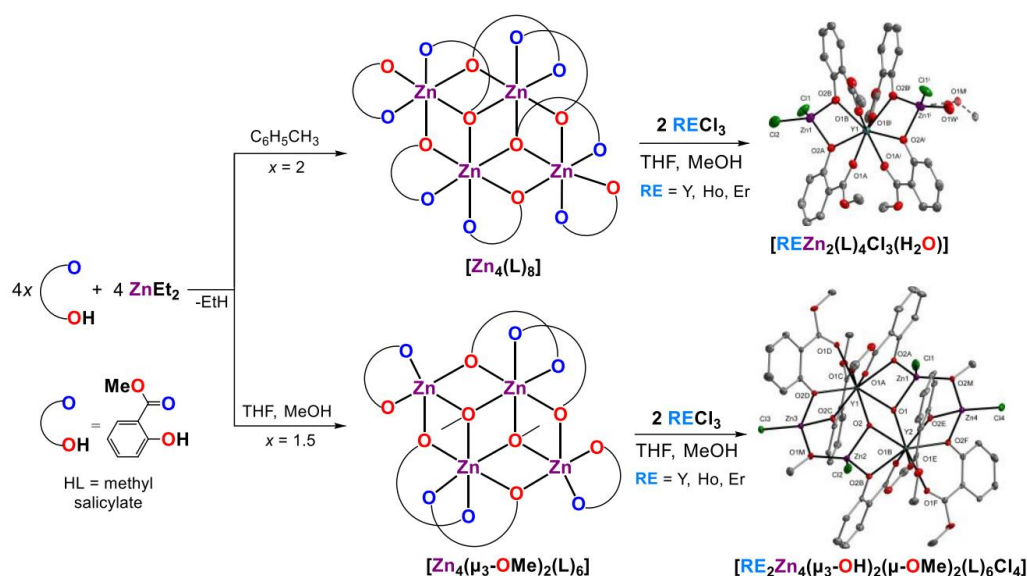


Fig. 1. Synthesis of heterometallic rare-earth clusters using homometallic zinc precursors.

The alcoholysis of phthalic anhydride with methanol primarily yields the monoester under catalyst free conditions. The formation of dimethyl ester of 1,2 phthalic acid takes place only in the presence of a catalyst, underscoring its essential role in facilitating the complete alcoholysis. The reaction products can be easily isolated and purified. The progress of catalytic reaction was monitored by ¹H NMR spectroscopy, allowing for reliable evaluation of catalytic efficiency.

Acknowledgement: This work was supported by the Polish National Science Center under grant number 2024/53/N/ST4/01322.

1. I. Nieto *et al.*, *Organometallics* 2013, 32, 7431
2. A. Kowaliński, R. Petrus *et al.*, *Appl. Organomet. Chem.* 2025, 39, e70017.
3. E. Quaranta, *Appl. Catal. B* 2017, 206, 233.
4. J. Qin *et al.*, *Green Chem.* 2016, 18, 4270.

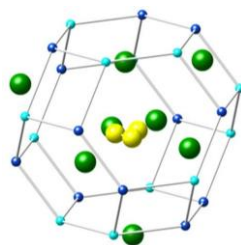
Synteza i charakterystyka analogów ultramaryny w matrycach o strukturze sodalitu pozbawionych kationów metali alkalicznych

Aldona Jankowska, Jolanta Kowalska-Kuś, Agnieszka Held, Ewa Janiszewska

Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

jolakow@amu.edu.pl

Ultramaryna jest pigmentem glinokrzemianowym o strukturze sodalitu, zawierającym w swojej sieci krystalicznej enkapsulowane anionorodniki siarki, które pełnią rolę chromoforów odpowiedzialnych za intensywną, niebieską barwę. Kluczowa rola siarki w tworzeniu centrów barwnych jest dobrze udokumentowana, choć przez długi czas skład i struktura tych chromoforów pozostawały przedmiotem spekulacji. Obecnie przyjmuje się, że niebieska ultramaryna zawiera głównie anionorodniki S_3^- , które są zamknięte w klatkach struktury sodalitowej i otoczone przez cztery kationy sodu. (Rys. 1). Jeden z nich kompensuje ładunek anionorodnika, natomiast pozostałe trzy równoważą ujemny ładunek szkieletu glinokrzemianowego.



Rys. 1. Przykład typowej struktury ultramaryny, w której anionorodniki siarkowe $[S_3]^-$ enkapsulowane są w klatce sodalitowej i otoczone jonami Na^+ .

W klasycznej ultramarynie, zarówno naturalnej, jak i syntetycznej, stosunek Si/Al w szkielecie glinokrzemianowym jest niski i zazwyczaj nie przekracza wartości 2. Nasze wcześniejsze badania wykazały, że w niektórych przypadkach anionorodniki siarkowe mogą być stabilizowane przez mniejszą liczbę kationów [1].

Celem badań była synteza analogów ultramarynowych z wykorzystaniem sit molekularnych o strukturze SOD i elektrycznie obojętnym szkielecie (typu AIPO oraz silikalit-1) jako matryc do enkapsulacji chromoforów siarkowych. Prace miały na celu sprawdzenie, czy stabilne rodniki siarkowe mogą być generowane w strukturach pozbawionych kationów metali alkalicznych, charakterystycznych dla klasycznej ultramaryny. Matryce poddano działaniu prekursorów rodników siarkowych (S , Na_2S_n) oraz alkaliów w warunkach wysokotemperaturowych, analogicznych do tych stosowanych w klasycznych syntezach ultramaryny. Uzyskane produkty przyjmowały barwę od jasnoszarej do ciemnoszarej i wykazywały jedynie nietrwałe właściwości barwne. Pomimo intensywnej obróbki termicznej, nie udało się uzyskać trwałych centrów barwnych z jednoznacznie potwierdzoną obecnością anionorodników siarki.

Widma EPR wskazywały na obecność sygnałów trudnych do jednoznacznej interpretacji, co sugeruje, że brak stabilizujących kationów – takich jak Na^+ – uniemożliwia skuteczne tworzenie i stabilizację chromoforów siarkowych w badanych matrycach. Wyniki te wskazują, że obecność kationów metali alkalicznych odgrywa kluczową rolę nie tylko w stabilizacji struktury pigmentu, ale również w formowaniu i trwałości centrów barwnych opartych na rodnikach siarkowych.

[1]. S.K. Hoffmann, J. Goslar, S. Lijewski, I. Olejniczak, A. Jankowska, S. Zeidler, N. Koperska, S.Kowalak, *Microporous and Mesoporous Materials* 2012, 151, 70.

Reakcje jonów miedzi(II) oraz srebra(I) z propofolemAlan Kreft, Anna Dołęga

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

s206769@student.pg.edu.pl

Celem pracy była synteza związków kompleksowych propofolu (2,6-diizopropylfenolu) z jonami metali 11. grupy układu okresowego – miedzi(I) i srebra(I). Ze względu na strukturalne podobieństwo propofolu do fenoli zdolnych do tworzenia stabilnych kompleksów, założono możliwość jego koordynacji do centrów metali, zwłaszcza w obecności jonów Cu(I), potencjalnie prowadzącej do klastrowych struktur o znaczeniu modelowym. Do reakcji użyto soli: CuCl₂, AgNO₃ oraz Ag₂CO₃ jako prekursorów jonów metali.

Planowanym celem syntezy kompleksu propofolanu srebra(I) była jego dalsza charakterystyka jako potencjalnego materiału do zastosowań w tzw. memrysensorach – elementach pamięci nieulotnej, bazujących na zmianie oporu pod wpływem przyłożonego napięcia. Związki tego typu, zawierające ligandy typu „non-innocent” oraz metale miękkie, są intensywnie badane jako możliwe memrystory nowej generacji, m.in. z uwagi na ich potencjalną zdolność do odwracalnego przełączania stanu przewodnictwa. Z tego względu, uzyskanie stabilnego kompleksu propofolanu metalu mogłoby mieć znaczenie aplikacyjne.

W każdym przypadku zamiast oczekiwanych kompleksów zaobserwowano natychmiastowe zmiany barwy, a po kilku dniach krystalizacji – powstanie czerwonych kryształów. Analiza rentgenostrukturalna wykazała, że produktem jest 3,3',5,5'-tetraizopropyl-4,4'-difenochinon-dimeryczny produkt utleniającego sprzężenia dwóch cząsteczek propofolu. Najprawdopodobniej, reakcja zachodzi poprzez generowanie rodników fenoksyłowych pod wpływem jonów Cu(II) lub Ag(I), które następnie sprzęgają się do chinonowej formy dimerycznej.

Mimo niepowodzenia w izolacji kompleksów, nie można wykluczyć ich krótkotrwałego istnienia – jako form nietrwałych, przejściowych lub podatnych na dalszą transformację redoksową. Przegląd baz Reaxys i SciFinder nie ujawnił wcześniejszych opisów tych reakcji dla propofolu, co sugeruje oryginalny charakter obserwowanego szlaku przemiany fenolu o znacznej zawadzie sterycznej. Zaobserwowane zjawisko otwiera możliwość dalszych badań nad niestabilnymi formami kompleksów propofolu z metalami przejściowymi.

1. Sławek, M.; Jacewicz, M.; Wysocki, A.; Sławiński, K.; Sawczak, M.; Grajda, M.; Hnida, K.; Zając, M.; Zawadzka, A.; Górny, M.; Sawczak, M.; Błaszczyński, K.; Szaciłowski, K. *Memristors Based on Ni(II)-tetraaza[14]annulene Complexes Toward an Unconventional Electronic Platform*. Adv. Electron. Mater. 2024, 10, 2400119.
2. Hiramoto, M.; Inoue, K.; Nishide, H. *Oxidative Coupling of Phenols: A Mechanism Involving Phenoxyl Radicals*. J. Org. Chem. 1993, 58, 6561–6565.
3. C.von Buhler, M.Niemeyer CCDC 630350: Experimental Crystal Structure Determination, 2007.

Stabilność szkieł potasowych a ich aktywność w utlenianiu sadzy

Piotr Legutko¹, Zuzanna Szypryt¹, Michał Dziadek², Gabriela Grzybek¹, Andrzej Adamski¹

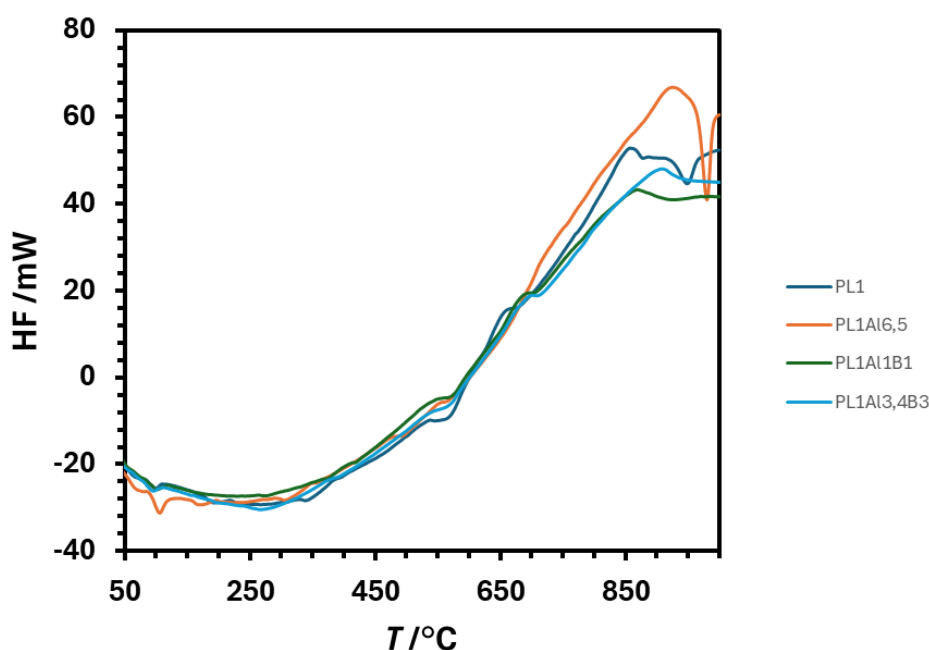
¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska

²AGH, WIMiC, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

piotr.legutko@uj.edu.pl

Zanieczyszczenie powietrza, szczególnie dojmujące w obrębie dużych miast i w pobliżu arterii komunikacyjnych, powoduje konieczność jego oczyszczania. Szczególne miejsce wśród zanieczyszczeń powietrza zajmuje sadza, która ze względu na zróżnicowanie morfologii i składu negatywnie oddziałuje na zdrowie człowieka. Efektywne usuwanie sadzy może odbywać się m.in. poprzez jej katalityczne utlenianie. Poszukiwane są przy tym układy, które będą w stanie całkowicie utlenić sadzę, przy zachowaniu wysokiej stabilności, niskiej ceny substratów oraz ich ograniczonej szkodliwości środowiskowej. Katalizatory zawierające metale alkaliczne, szczególnie potas, mogą spełniać przedstawione warunki, przy czym problematyczna bywa stabilność takich układów. Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu dodatku glinu i boru na aktywność i stabilność krzemianowego szkła potasowego.

Badane szkła zostały otrzymane metodą wysokotemperaturowego topienia z następczym kruszeniem. Do dalszych badań została pobrana frakcja poniżej 0,1 mm. Preparaty zostały scharakteryzowane pod względem strukturalnym (XRD, RS, FTIR). Zbadana została także ich stabilność (TGA/DTA, SR-TAD) oraz aktywność (TPO-soot).



Rys. 1. Zależność transferu ciepła od temperatury dla badanych preparatów szklanych o różnym składzie.

Weryfikacja strukturalna potwierdziła amorficzny charakter badanych preparatów. Testy stabilności (Rys. 1) pokazały, że wprowadzenie glinu oraz boru poprawia stabilność, przy czym najbardziej korzystne jest wprowadzenie obu tych domieszek. Testy aktywności pokazały, że pomimo zwiększenia stabilności, szkła zachowały wysoką aktywność katalityczną w dopalaniu sadzy.

Podziękowanie: Niniejsza praca została sfinansowana ze środków Priorytetowego Obszaru Badawczego *Anthropocene* w ramach programu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza* w Uniwersytecie Jagiellońskim.

Heterometallic group 4-rare earth oxide nanomaterials for radioactive waste immobilization

Karolina Matuszak¹, Rafał Petrus¹, Piotr Sobota¹

¹Wroclaw University of Science and Technology, Faculty of Chemistry,
Smoluchowskiego 23, 50-370 Wrocław

karolina.matuszak@pwr.edu.pl

This study focuses on developing an efficient method to synthesize functional oxide nanomaterials with a pyrochlore-type structure for the effective immobilization of radioactive waste. Binary oxide nanomaterials of the type $\text{RE}_2\text{M}'_2\text{O}_7$ (RE = rare earth metal, M' = group 4 metal) are a versatile class of heterometallic materials. Their diverse chemical and physical properties, including thermal and radiation stability, high melting points, and chemical resistance, are highly dependent on factors such as oxygen vacancies, chemical composition, and the ordering of RE^{3+} and M'^{4+} ions. These characteristics make them exceptionally promising for radioactive waste management. For instance, the modified $\text{RE}_2\text{M}'_2\text{O}_7$ nanomaterials can be designed to incorporate fission products like Strontium-90 and Cesium-138.

$\text{RE}_2\text{M}'_2\text{O}_7$ oxides can exist in either a cubic pyrochlore or a disordered fluorite structure. The fluorite structure is favored when the ionic radii ratio $r(\text{RE}^{3+})/r(\text{M}'^{4+})$ is less than 1.46, while the stable pyrochlore structure forms when this ratio falls between 1.46 and 1.78.

In this study, heterometallic group 4-rare earth oxo-alkoxides $[\text{RE}_2\text{Ti}_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu\text{-OEt})_8(\text{OEt})_6(\text{Cl})_2(\text{HOEt})_2]$ (RE = La (1), Y (2), Nd (3)), $[\text{La}_2\text{M}'_2(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OEt})_5(\mu\text{-Cl})(\text{OEt})_2(\text{HOEt})_4(\text{Cl})_4]_n$ (M' = Zr (4), Hf (5)), $[\text{Nd}_4\text{M}'_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OEt})_{10}(\mu\text{-Cl})_4(\text{OEt})_8(\text{HOEt})_{10}(\text{Cl})_2]$ (M' = Zr (6), Hf (7)), and $[\text{Cp}_2\text{TiYb}(\mu\text{-OEtOMe})_2(\text{EtOH})\text{Cl}_2]$ (8) (HOEt = ethanol, HOEtOMe = 2-methoxyethanol) were synthesized and used as molecular precursors to obtain oxide nanomaterials $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, and $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Fig. 1).

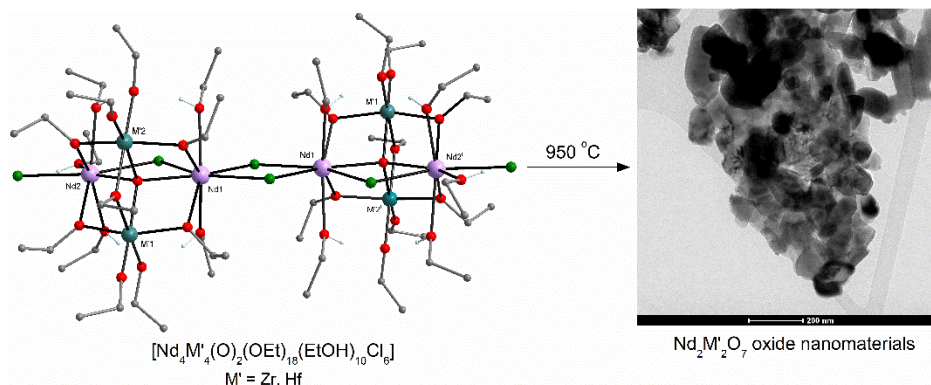


Fig. 1. The synthesis of $\text{Nd}_2\text{M}'_2\text{O}_7$ nanomaterial by thermal decomposition of $[\text{Nd}_4\text{M}'_4(\text{O})_2(\text{OEt})_{18}(\text{HOEt})_{10}(\text{Cl})_6]$.

Acknowledgment: The authors want to thank National Science Centre for financial support under grant no. 2023/49/B/ST4/04068.

1. X. Lu, Y. Ding, H. Dan, M. Wen, X. Mao, Y. Wu and X. Wang, *Materials Letters*, **2014**, 136, 1–3.
2. T. Möller, A. Clearfield and R. Harjula, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2002**, 54, 187–199.
3. Petrus, R.; Chomiak, K.; Utko, J.; Wilk-Kozubek, M.; Lis, T.; Cybinska, J.; Sobota, P. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 8108–8120.
4. Petrus, R.; Chomiak, K.; Utko, J.; Bieńko, A.; Lis, T.; Sobota, P., *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 16545–16556.

**Badania zużycia próbek ze stali nierdzewnej pracującej
w środowisku kwasu azotowego**

Artur Olszak, Marcin Wilk, Jakub Rajewski, Magdalena Saramok, Monika Ruzsak

*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych,
Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a, 24-110 Puławy*

artur.olszak@ins.lukasiewicz.gov.pl

Kluczowym aparatem w produkcji kwasu azotowego, stanowiącego m.in. półprodukt do wytwarzania nawozów azotowych, jest kolumna absorpcyjna. W kolumnie tej zachodzi proces wymiany masy pomiędzy fazą gazową i ciekłą z reakcją chemiczną. Tlenki azotu (głównie NO_2 i N_2O_4) zawarte w strumieniu gazu ulegają absorpcji w wodzie z wytworzeniem kwasu azotowego (HNO_3). Tlenek NO , stanowiący składnik gazu kierowanego do kolumny i powstający w niej jako uboczny produkt w procesie absorpcji, dotlenia się w przestrzeni gazowej kolumny do NO_2 . Stężenie kwasu we wnętrzu kolumny wynosi zwykle powyżej 55% wag., a temperatura procesu może sięgać do 80°C . Zatem, warunki pracy kolumny absorpcyjnej są dość agresywne/korozyjne.

Ze względów bezpieczeństwa pracy i poprawności przebiegu procesu absorpcji w instalacjach kwasu azotowego istnieje konieczność oceny stanu zużycia materiałów konstrukcyjnych, z których są wykonane aparaty i urządzenia w węźle absorpcji. Dostępne standardowe metody laboratoryjne umożliwiają przeprowadzenie pomiarów bezpośrednio na instalacji na wybranym aparacie. Badania te są obarczone różnymi błędami, chociażby ze względu na brak możliwości przeprowadzenia pomiarów wewnątrz aparatu. Z tego względu, najlepszą metodą do oceny zużycia materiału jest badanie próbek pobranych z urządzenia po zakończeniu okresu jego eksploatacji, co nie jest możliwe w okresie użytkowania.

Artykuł dotyczy oceny stanu zużycia materiału konstrukcyjnego, pracującego w środowisku kwasu azotowego. Do badań użyto próbek ze stali nierdzewnej w gatunku 1H18N9-T, pozyskanych ze ścianek kolumny absorpcyjnej, która została wyłączona z eksploatacji. Próbkę poddano badaniom metodą dyfrakcji rentgenowskiej, w celu oceny wpływu medium na skład fazowy materiału stali oraz analizie pierwiastkowej, pod kątem zawartości azotu i tlenu, przy użyciu metody spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDX.

**Właściwości spektroskopowe i katalityczne pochodnych MIL-68:
obliczenia DFT**

D. Rutkowska-Zbik¹, T. Korona², R. Tokarz-Sobieraj¹, V. Ordomsky³, A. Khodakov³

¹*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, Niezapominajek 8, Kraków*

²*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

³*UCCS UMR 8181, CNRS, Lille University, Centrale Lille/ENSCL, Av. Mendeleiev, 59655 Villeneuve d'Ascq, Francja*

dorota.rutkowska-zbik@ikifp.edu.pl

Sieci metalo-organiczne (ang. metal-organic framework, MOF) to grupa materiałów zbudowanych z sieć kationów lub klastrów metali połączonych ligandami (zazwyczaj cząsteczkami związków organicznych). Dzięki dobrze rozwiniętej powierzchni oraz wewnętrznej strukturze porów są często badane pod kątem zastosowań jako sorbenty, nośniki substancji aktywnych (np. leków), lub też katalizatory. Wykorzystanie MOFów w katalizie obejmuje zarówno procesy katalizy „termicznej”, jak również elektro- i fotokatalizy.

Celem niniejszych badań jest określenie właściwości spektroskopowych wybranych pochodnych MOFu MIL-68 w kontekście możliwości ich użycia jako fotokatalizatorów do konwersji CO₂. Strukturę MIL-68 stanowią nano-wstęgi indowo-tlenowe połączone anionami kwasu tereftalowego. Badane modyfikacje obejmują układy, w których zamiast kwasu tereftalowego, użyto jego pochodne w których do pierścienia fenolowego wprowadzono następujące podstawniki: NH₂, NO₂, Br, OH.

Dla badanych układów wykonano obliczenia w formalizmie DFT i TD-DFT, wykorzystując funkcjonal B3LYP, stosując dla lekkich atomów bazy funkcyjne 6-31g(d,p), dla In zaś pseudopotencjały LanLDZ. Do obliczeń użyto program Gaussian.

Wyznaczono geometrię badanych układów i porównano z dostępnymi danymi z dyfrakcji promieni x. Scharakteryzowano ich strukturę elektronową – obliczono rozkład ładunków na poszczególnych atomach oraz wykreślono kontury orbitali granicznych. Obliczenia teoretyczne TD-DFT pozwoliły na porównanie z doświadczalnymi widmami UV-VIS i umożliwiły charakterystykę obserwowanych przejść elektronowych. Wsunięte wnioski pozwoliły na wyjaśnienie aktywności pochodnych MIL-68 w procesie aktywacji CO₂ pod wpływem absorpcji promieniowania.

Podziękowanie: Badania zostały wykonane w ramach projektu OPUS finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki nr UMO-2021/43/B/ST4/02969.



Metody produkcji wodoru: od technologii tradycyjnych do pirolizy metanu i nowatorskich rozwiązań katalitycznych

Bogdan Samojeden, Marek Inger, Monika Motak

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, bsamo1@agh.edu.pl

Wodór jest powszechnie uznawany za jeden z najważniejszych nośników energii przyszłości. Jego zastosowanie może odegrać kluczową rolę w dekarbonizacji przemysłu, energetyki i transportu, dlatego coraz większe znaczenie zyskują nowoczesne i niskoemisyjne technologie jego produkcji. Spośród różnych metod otrzymywania wodoru, na szczególną uwagę zasługują zarówno rozwiązania konwencjonalne, jak i innowacyjne podejścia oparte na procesach katalitycznych. Do tradycyjnych metod należy reforming parowy metanu (SMR), który jest obecnie najbardziej rozpowszechnioną technologią przemysłową. Charakteryzuje się ona dobrą wydajnością i niskim kosztem, ale wiąże się z emisją znacznych ilości CO₂. Alternatywą może być elektroliza wody, zwłaszcza zasilana odnawialnymi źródłami energii, pozwalająca na całkowicie bezemisyjną produkcję wodoru. Jej ograniczeniem pozostają jednak wysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne. Inne technologie, takie jak zgazowanie biomasy lub węgla, a także procesy fotokatalityczne i biotechnologiczne (np. fermentacja ciemna), pozostają na etapie badań i rozwoju, choć wykazują znaczny potencjał aplikacyjny.

Coraz większe zainteresowanie wzbudza piroliza metanu – proces polegający na termicznym rozkładzie CH₄ w warunkach beztlenowych, prowadzący do otrzymania wodoru i stałego węgla, bez generowania emisji CO₂. Technologia ta, określana mianem „turkusowego wodoru”, wpisuje się w cele polityki klimatycznej i może stanowić realną alternatywę dla obecnych metod produkcji. Głównym wyzwaniem pozostaje jednak wysoka temperatura reakcji (powyżej 1000°C), co generuje istotne wymagania energetyczne i technologiczne. W tym kontekście niezwykle istotne są badania nad zastosowaniem odpowiednich katalizatorów metalicznych, które pozwalają na obniżenie temperatury procesu do zakresu 600–800°C oraz poprawiają selektywność reakcji w kierunku wodoru. Najczęściej badane są katalizatory na bazie niklu, żelaza, kobaltu oraz metali szlachetnych (np. platyny, palladu, rutenu), różniące się aktywnością, stabilnością i dostępnością. Ich dobór wpływa nie tylko na wydajność procesu, ale także na odporność na zjawiska niepożądane, takie jak zawęglanie (tworzenie depozytu węglowego), spiekanie czy zatrucie przez zanieczyszczenia.

Piroliza metanu z udziałem katalizatorów stanowi dziś jedno z najbardziej obiecujących kierunków rozwoju niskoemisyjnych technologii wodorowych. Dalsze badania nad mechanizmami reakcji, trwałością katalizatorów i optymalizacją warunków procesowych mogą przyczynić się do wdrożenia tej technologii w skali przemysłowej.

Podziękowanie: Praca sfinansowana z Grantu AGH 16.16.210.476



Związki koordynacyjne kwasu chelidamowego z jonami miedzi(II)

Zuzanna Walkowiak¹, Jan Janczak², Agnieszka Wojciechowska¹

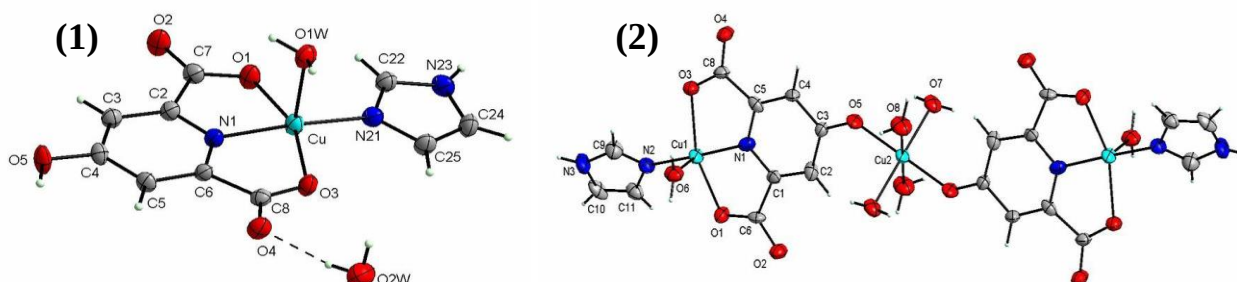
¹Instytut Materiałów Zaawansowanych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

²Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN

zuzanna.walkowiak@pwr.edu.pl

Kwas 4-hydroksypirydyno-2,6-dikarboksylowy (H_3cda , $chel$), zwyczajowo znany kwasem chelidamowy, jest multifunkcyjnym ligandem stosowanym w chemii koordynacyjnej. Jego zdolność do tworzenia wiązań z jonami metali za pośrednictwem atomu azotu pierścienia pirydynowego, dwóch atomów tlenu grup karboksylanowych oraz atomu tlenu grupy hydroksylowej umożliwia formowanie różnorodnych struktur – od monomerycznych kompleksów po polimery koordynacyjne i sieci metalo-organiczne¹. W roztworach wodnych w zależności od pH, kwas występuje w następujących formach: H_3cda , H_2cda^- , $Hcda^{2-}$, cda^{3-} , które wpływają na sposób koordynacji oraz stabilność tworzonych związków koordynacyjnych². Dodatkowo, wprowadzenie ligandów pomocniczych (np. imidazolu) pozwala na kształtowanie geometrii otoczenia centrów metalicznych oraz właściwości związków, co czyni kwas chelidamowy ważnym składnikiem funkcjonalnych materiałów stosowanych w katalizie, optyce i magnetyzmie³.

W ramach przeprowadzonych badań otrzymano oraz scharakteryzowano dwa nowe związki koordynacyjne jonów miedzi(II) z kwasem chelidamowym oraz imidazolem o wzorach: $[Cu(Hcda)(Im)(H_2O)] \cdot H_2O$ (1) oraz $[Cu_3(cda)_2(Im)_2(H_2O)_6]$ (2). Do charakterystyki związków zastosowano rentgenografię strukturalną (X-ray, XPRD) oraz techniki spektroskopowe (UV-Vis-NIR, IR, FIR, Raman, EPR, fluorescencja). W otrzymanych kryształach związku 1 obecne są aniony $Hcda^{2-}$, natomiast w strukturze związku 2 kwas chelidamowy występuje jako anion cda^{3-} (Rys. 1). W strukturze 1, jony miedzi(II) są koordynowane przez anion $Hcda^{2-}$ w typowym tridentnym układzie (O,N,O'). Natomiast w kryształach związku 2 aniony cda^{3-} , poza typową tridentną chelatacją, pełnią dodatkowo funkcję mostków, gdzie zdeprotonowany atom tlenu grupy hydroksylowej łączy centra miedziowe. W trimerycznym związku 2, atomy donorowe tworzą odkształcone oktaedryczne sfery koordynacyjne o chromoforach $[CuN_{Im}N_{chel}(O_{chel})_2O_{H_2O}]$ oraz $[Cu(O_{chel})_2(O_{H_2O})_4]$. W refleksyjnym widmach elektronowych, pasma z maksimami $\sim 13800\text{ cm}^{-1}$ oraz $\sim 10400\text{ cm}^{-1}$ przypisano przejściom typu $d-d$ odpowiednio w chromoforach $[CuN_{Im}N_{chel}(O_{chel})_2O_{H_2O}]$ (1) oraz $[CuN_{Im}N_{chel}(O_{chel})_2O_{H_2O}] + [Cu(O_{chel})_2(O_{H_2O})_4]$ (2). Na widmie FIR pasma przy 520 cm^{-1} oraz 460 cm^{-1} przypisano drganiom $\nu(Cu-N)$ i $\nu(Cu-O)$.



Rys. 1. Struktury asymetrycznych jednostek w kryształach związków koordynacyjnych zawierających jony miedzi(II), kwas chelidamowy oraz imidazol a) związek (1) oraz b) związek (2).

1. V. Yasodha, S. Govindarajan, W. Starosta, J. Leciejewicz, J. Chem. Crystallogr., 2011, 41, 1988.
2. B. Chen, J. Lu, W. Mu, Y. Yang, B. Liu, Y. Yang, H. Wei, S. Peng, X. Li, J Solution Chem, 2022, 51, 1187.
3. J. P. Zou, G. W. Zhou, X. Zhang, M. S. Wang, Y. B. Lu, W. W. Zhou, Z. J. Zhang, G. C. Guo, J. S. Huang, CrystEngComm, 2009, 11, 972.

**Poli- i monordzeniowe związki koordynacyjne
miedzi(II) z L-argininą**

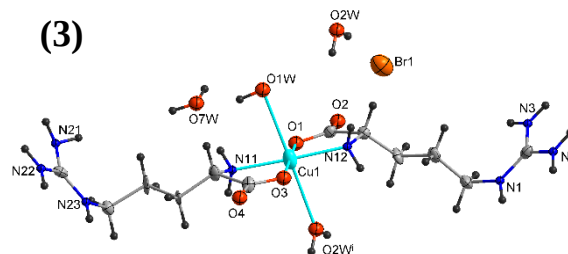
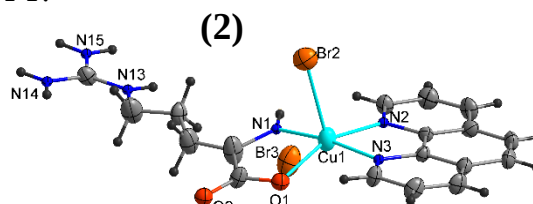
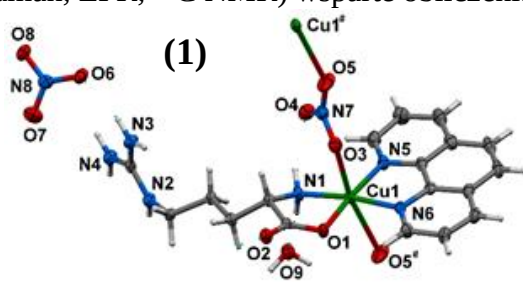
Agnieszka Wojciechowska¹, Waldemar Maniukiewicz², Lesław Sieroń², Maria Jerzykiewicz³,
Maria Korabik³, Ivo Heinmaa⁴, Jan Novotný⁵, Radek Marek⁵, Anna Gągor⁶, Magdalena Rowińska⁶

¹Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Poland; ²Łódź University of Technology, Poland; ³Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Poland; ⁴National Institute of Chemical Physics and Biophysics, Tallinn, Estonia; ⁵Masaryk University, Brno, Czechia; ⁶Polish Academy of Sciences Poland

agnieszka.wojciechowska@pwr.edu.pl

Zwitteriony L-Arginina chelatuja (N_{NH_2} oraz O_{COO^-}) jony metali tworząc stabilne kompleksy o ogólnych wzorach $[M(L-Arg)_2]^{2+}$ lub $[M(L-Arg)(B)]^{2+}$ (gdzie $M = Cu(II), Ag(I), Pt(II)$; $B =$ organiczny co-ligand) [1-4]. Ładunek kationów koordynacyjnych, $[M(L-Arg)_2]^{2+}$ oraz $[M(L-Arg)(B)]^{2+}$ równoważony jest anionami np. SO_4^{2-} [1a] lub aromatycznych kwasów karboksylowych [1b]. Aniony są kluczowymi czynnikami determinującymi izomerię *cis-trans* sfery koordynacyjnej. Rodzaj oraz wielkość anionu ma szczególnie znaczenie w strukturach zawierających kationy kompleksowe $[Cu(L-Arg)_2]^{2+}$, ponieważ determinują one samoorganizację kryształów tj. strukturę warstwową, strukturę pojedynczej lub podwójnej helisy [1]. Dodatkowo, aniony nieorganiczne, takie jak heteropolimolibdeniany [2], azotany [3] lub nadchlorany [4] są stosowane jako mostki w projektowaniu L-argininowych polimerów koordynacyjnych

W ramach przeprowadzonych badań scharakteryzowano związki koordynacyjne zawierające kationy $[Cu(L-Arg)(phen)]^{2+}$ ($phen = 1,10$ -phenantrolina) oraz $[Cu(L-Arg)_2]^{2+}$; o wzorach: $\{[Cu(L-Arg)(phen)(\mu-NO_3)](NO_3) \cdot H_2O\}_n$ (1), $[Cu(L-Arg)(phen)Br]Br \cdot 1.5H_2O$ (2) oraz $[Cu(L-Arg)_2(H_2O)_2]Br_2 \cdot 2H_2O$ (3). Związek 1 to polimer koordynacyjny (1D), w strukturze którego jony NO_3^- łączą kationy $[Cu(L-Arg)(phen)]^{2+}$. W strukturze monomeru 2, skoordynowane aniony Br^- obsadzają wierzchołek piramidy kwadratowej. Natomiast w strukturze związku 3, aniony Br^- znajdują się poza sferą koordynacyjną miedzi(II). Do charakterystyki związków zastosowano rentgenografię strukturalną (X-ray, XPRD) oraz techniki spektroskopowe (UV-Vis-NIR, IR, FIR, Raman, EPR, ^{13}C NMR) wsparte obliczeniami DFT.



Rys. 1. Struktury sfer koordynacyjnych w kryształach 1-3.

- [1] a) N. Ohata, H. Masuda, O. Yamauchi, Inorg. Chim. Acta., 2000, 300, 749. b) N. Ohata, H. Masuda, O. Yamauchi, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1996, 35, 531.
[2] J.-W. Zhao, J.-L. Zhang, Y.-Z. Li, J. Cao, L.-J. Chen, Cryst. Growth Des., 2014, 14, 1467
[3] A. Takayama, R. Yoshikawa, S. Iyoku, N. C. Kasuga, K. Nomiya, Polyhedron, 2013, 52, 844
[4] X. Zhou, Ch. Yang, X. Le, S. Chen, J. Liu, Z. Huang, J. Coord. Chem., 2004, 57, 401

67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



S04

CHEMIA BIOLOGICZNA I MEDYCZNA

Opracowanie poliuretanowych systemów terapeutycznych precyzyjnego dostarczania i kontrolowanego uwalniania paklitakselu przeznaczonych do terapii raka trzustki

Marcin Sobczak¹, Karolina Watrakiewicz¹, Karolina Kędra², Adam Kasiński¹,
Joachim Frankowski¹, Matylda Kurzątkowska¹, Ewa Olędzka¹

¹Warszawski Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii Farmaceutycznej i Biomateriałów, 02-097 Warszawa, ul. Banacha 1, marcin.sobczak@wum.edu.pl

²Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, 01-224 Warszawa, ul. Kasprzaka 44/52

Rak trzustki, którego najczęstszym podtypem histopatologicznym jest gruczolakorak przewodowy trzustki (PDAC), należy do bardzo źle rokujących jednostek chorobowych. Nadzieję na poprawę rokowania chorych na PDAC budzą terapie miejscowe, chociaż w chwili obecnej nie ma komercyjnie dostępnych systemów precyzyjnego dostarczania i kontrolowanego uwalniania leków przeciwnowotworowych (DDSs), które mogłyby być podawane bezpośrednio do guza.

W niniejszym komunikacie przedstawione zostaną wyniki badań nad otrzymywaniem biodegradowalnych hydrożeli poliuretanowych (hPURs) jako DDSs zawierających paklitaksel (PTX). PTX jest związkiem pochodzenia naturalnego należącym do grupy alkaloidów terpenowych. Mechanizm działania PTX polega na oddziaływaniu na mikrotubule, których główną funkcją jest tworzenie wrzeciona kariokinetycznego podczas podziału komórkowego. Obecnie na polskim rynku produktów leczniczych dostępnych jest osiem preparatów, w których substancją czynną jest PTX. Występuje on w różnych stężeniach oraz różnych postaciach farmaceutycznych, takich jak proszek do sporządzania zawiesiny do infuzji, proszek do sporządzania roztworu do infuzji, proszek do sporządzania dyspersji do infuzji oraz koncentrat do sporządzania roztworu do infuzji. Nie opracowano do chwili obecnej postaci implantacyjnej PTX.

hPURs otrzymano metodą poliaddycji jednoetapowej i prepolimerowej wykorzystując jako surowce diizocyjanyan heksano-1,6-diylu, kopolimery ϵ -kaprolaktonu (CL) i glikolu polioksyetylenowego (PEG), *rac*-laktydu (*rac*-LA) i PEG, oraz czynnika rozgałęziającego. Kopolimery CL i PEG oraz *rac*-LA i PEG otrzymano w procesie enzymatycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia (eROP) wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym. Ustalono optymalne parametry procesów eROP i poliaddycji dokonując selekcji zmiennych niezależnych i identyfikacji modelu matematycznego. Struktura otrzymanych surowców, półproduktów oraz hPURs została potwierdzona metodami spektroskopowymi (NMR i FTIR). Przeprowadzone badania biologiczne wykazały brak cyto- i genotoksyczności otrzymanych biomateriałów.

Dane eksperymentalne uzyskane w testach uwalniania PTX z otrzymanych hPURs dopasowano do modeli kinetycznych zerowego i pierwszego rzędu oraz model Higuchiego i Korsmeyera-Peppasa. Na ich podstawie można wnioskować o wysokiej kontroli procesu uwalniania substancji przeciwnowotworowej z otrzymanych hPURs.

Podziękowanie: Projekt finansowany przez Agencję Badań Medycznych w ramach umowy o objęcie Przedsięwzięcia wsparciem „Opracowanie nowych systemów terapeutycznych precyzyjnego dostarczania i kontrolowanego uwalniania leków przeciwnowotworowych przeznaczonych do terapii raka trzustki”, nr 2024/ABM/03/KPO/KPOD.07.07-IW.07-0211/24-00 w ramach Krajowego Planu Odbudowy i Zwiększania Odporności.

1. A. Mukund et al., Cancers 2024, 16, 2240

2. Z. Sun et al., Mol. Pharm. 2020, 17(2), 373

**Mezenchymalne komórki macierzyste jako nośniki gemcytabiny
oraz NLPZ i ich działanie na komórki nowotworowe**

Violetta Kozik¹, Agata Kawulok^{1,2}, Paulina Borzdzilowska², Magdalena Głowala-Kosińska²,
Wojciech Fidyk², Andrzej Smagur², Barbara Łasut-Szyska³, Agnieszka Gdowicz-Kłosok³,
Iwona Mitrus², Marcin Wilkiewicz², Agata Chwieduk², Daria Burdalska², Joanna Korfanty²,
Sebastian Giebel², Marcin Rojkiewicz¹, Andrzej Bak¹

¹*Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach.*

²*Narodowy Instytut Onkologii im. Marii Skłodowskiej-Curie,
Państwowy Instytut Badawczy, Oddział w Gliwicach*

violetta.kozik@us.edu.pl

Mezenchymalne komórki macierzyste (MSC) są bardzo obiecujące jako potencjalne nośniki leków przeciwnowotworowych. MSC wykazują oporność na chemioterapeutyki oraz tropizm do miejsc zapalnych w guzach noworworowych. Celem prezentowanego badania była ocena skuteczności gemcytabiny (GEM) sprzężonej z flurbiprofenem (FLU) jako potencjalnego środka wzmacniającego cytotoksyczne działanie GEM. Przebadane zostały linie komórkowe raka trzustki (PCC), w tym PANC-1, AsPC-1 i BxPC-3. Ponadto, zbadano przydatność mezenchymalnych komórek macierzystych pochodzących ze szpiku kostnego (BM-MSC) poddanych działaniu GEM i FLU oraz kondycjonowanego medium pochodzącego z tych komórek (CM) jako elementów wspomagających działanie GEM in vitro, indukujące apoptozę, martwicę i hamujące cykl komórkowy. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że CM-GEM daje wyższą cytotoksyczność wobec wybranych linii PCC w porównaniu z samym GEM. Ponadto, uzyskane dane ujawniły niższą wrażliwość tych komórek na leczenie, co sprzyja wykorzystaniu komórek macierzystych szpiku kostnego (BM-MSC) jako potencjalnych nośników leków. Na podstawie przedstawionych wyników wydaje się, że zastosowanie FLU w antyproliferacyjnym działaniu GEM może być uznane za skuteczną strategię w terapii raka trzustki, szczególnie w hamowaniu proliferacji i indukowaniu śmierci komórek nowotworowych.

Gemcitabine and Flurbiprofen Enhance Cytotoxic Effects on Cancer Cell Lines Mediated by Mesenchymal Stem Cells, Agata Kawulok, Paulina Borzdzilowska, Magdalena Głowala-Kosinska, Wojciech Fidyk, Andrzej Smagur, Barbara Łasut-Szyska, Agnieszka Gdowicz-Kłosok, Iwona Mitrus, Marcin Wilkiewicz, Agata Chwieduk, Daria Burdalska, Joanna Korfanty, Sebastian Giebel, Marcin Rojkiewicz, Andrzej Bak*, Violetta Kozik*, Int. J. Mol. Sci. 2025, 26, 6212, doi.org/10.3390/ijms26136212

Nanostruktury plazmoneczne jako multifunkcjonalne nośniki dla wybranych leków przeciwzapalnych, przeciwpłytkowych i przeciwnowotworowych

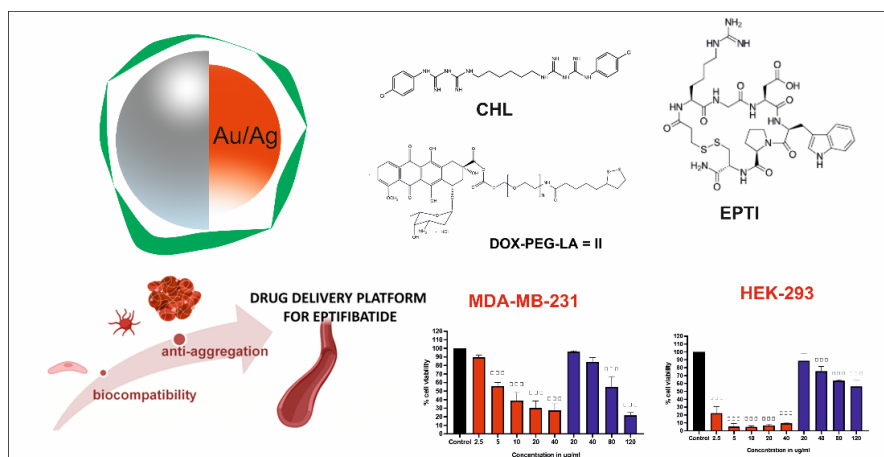
Elżbieta Megiel¹, Kinga Wasiluk¹, Aleksandra Zagórska¹, Swathy Reghukumar², Karol Steckiewicz², Iwona Inkielewicz Stępiak²

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1, 02-093 Warszawa

²Gdański Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny M. Skłodowskiej-Curie 3a, 80-210 Gdańsk

e.megiel2@uw.edu.pl; emegiel@chem.uw.edu.pl

Systemy dostarczania leków (ang. *Drug Delivery Systems* (DDS)) oparte na zastosowaniu zaawansowanych funkcjonalizowanych nanostruktur są przedmiotem wielu prac badawczych przyczyniających się do rozwoju współczesnej medycyny. Najważniejsze zalety takich układów to możliwość precyzyjnego i kontrolowanego dostarczania leku, wzmocnienie jego wnikania do komórek, wydłużenie czasu cyrkulacji oraz zwiększenie biodostępności w porównaniu do leku stosowanego bez nanostrukturalnego nośnika. Multifunkcjonalne i nanostrukturalne DDS dają nowe możliwości dla terapii skojarzonych, pozwalają obniżyć dawkę terapeutyczną leku, a przez to przyczyniać się do łagodzenia efektów ubocznych ich stosowania.[1] Szczególnie obiecujące dla tych dla tych zastosowań są układy w których nośnikami leku są nanostruktury plazmoneczne. Nanostruktury plazmoneczne tj. nanocząstki złota i srebra (AuNPs/AgNPs) mają unikalne właściwości optyczne wynikające z efektu powierzchniowego rezonansu plazmonowego SPR (ang. *Surface Plasmon Resonance*).[2]



Rys. 1. Schemat struktury badanych nanostrukturalnych nośników, struktury badanych leków dla których stanowią nośniki i wybrane wyniki badań *in vitro* dla koniugatu Ag-DOX-PEG-LA.

W prowadzonych przez nas badaniach zaprojektowaliśmy nowe multifunkcjonalne koniugaty AuNPs i AgNPs z wybranymi lekami (chlorheksydyna, eptyfibatyd, metronidazol, doksorubicyna). Zsyntetyzowane układy zostały scharakteryzowane za pomocą szeregu metod fizykochemicznych. Wyniki wykonanych przez nas badań *in vitro* wskazują na wysoki potencjał aplikacyjny opracowanych układów. Koniugaty AgNPs z chlorheksydyną i metronidazolem AgNPs-CHL/AgNPs-MET wykazują silne działanie bakterobójcze i przeciwzapalne dla znacznie niższych stężeń niż leki bez nośnika. Przeciwpłytkowe działanie opracowanych koniugatów AgNPs-EPTI z eptifibatydem występuje również dla stężeń znacznie niższych niż dla leku bez nośnika. Natomiast dla opracowanych koniugatów z doksorubicyną AuNPs/AgNPs-DOX-PEG-LA wykazaliśmy selektrywną toksyczność wobec komórek nowotworowych raka piersi.

1. Suri, S.S., H. Fenniri, and B. Singh, Nanotechnology-based drug delivery systems. *Journal of occupational medicine and toxicology*, 2007. 2(1): p. 16.
2. Mejía-Salazar, J.R. and O.N. Oliveira Jr, Plasmonic nanoarchitected systems for biomedical application. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2025: p. 103520.

Fosfonianowe analogi fluorofenyloglicyny jako potencjalne inhibitory urokinazowego aktywatora plazminogenu: synteza, struktura i aktywność przeciwnowotworowa

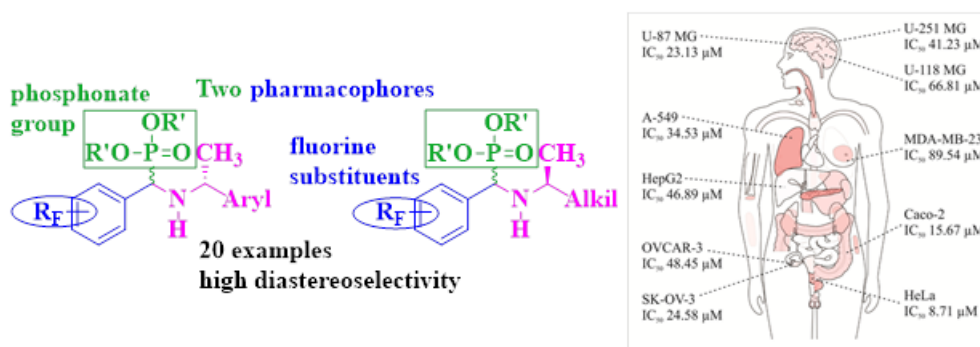
Karolina Ciesielska, Dariusz Wawrzyniak, Grzegorz Dutkiewicz, Maciej Kubicki, Wojciech Jankowski, Marcin Hoffmann, Karol Kamel, Katarzyna Rolle, Donata Pluskota-Karwatka

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

donatap@amu.edu.pl

Fosfonianowe analogi α -aminokwasów są przedstawicielami związków fosforoorganicznych o szerokim potencjale zastosowania w chemii medycznej.

Fluor jest pierwiastkiem, który odgrywa znaczącą rolę w modulowaniu właściwości związków organicznych. Oba farmakofory: ugrupowanie fosfonianowe i fluor obecne są w cząsteczkach nowo zaprojektowanych α -aminofosfonianów (Rys.1), zsyntezowanych na drodze diastereoselektywnej hydrofonylacji imin otrzymanych w przyjaznym dla środowiska podejściu mechanochemicznym.



Rys. 1. Ogólna budowa zsyntezowanych α -aminofosfonianów oraz średnie wartości IC₅₀ otrzymane w badaniach ich cytotoxyczności

Wyniki przeprowadzonej analizy SwissADME pokazały korzystny profil farmakologiczny otrzymanych związków oraz ich zdolność do oddziaływania z różnymi celami biologicznymi, w tym proteazami. Badania przesiewowe przeciwko dziesięciu liniom komórkowym ludzkich nowotworów pochodzących z różnych narządów (Rys. 1) wykazały, że większość badanych związków charakteryzuje się wyższą aktywnością i selektywnością niż 5-fluoro-2'-deoksyurydyna zastosowana jako lek referencyjny. Dokowanie molekularne ujawniło silne wiązanie jednego z α -aminofosfonianów z białkiem aktywatora plazminogenu typu urokinazy (uPA), sugerując potencjał przeciwnowotworowy związku. Wyniki te pozwalają spojrzeć na zsyntetyzowane α -aminofosfoniany jako bardzo obiecujące związki stanowiące podstawę do opracowania terapii przeciwnowotworowych ukierunkowanych na nowotwory charakteryzujące się podwyższoną ekspresją uPA.

1. K. Ciesielska, D. Wawrzyniak, G. Dutkiewicz, M. Kubicki, W. Jankowski, M. Hoffmann, K. Kamel, K. Rolle, D. Pluskota-Karwatka. *Europ. J. Med. Chem.*, 2025, 283, 117116.
2. K. Ciesielska, M. Hoffmann, M. Kubicki, D. Pluskota-Karwatka. *Molecules*, 2022, 27, 4557.
3. A. Daina, O. Michielin, V. Zoete, *Sci. Rep.* 2017, 7, 42717.
4. A. Mucha, P. Kafarski, Ł. Berlicki. *J. Med. Chem.*, 2011, 54, 5955.
5. E.P. Gillis, K.J. Eastman, M.D. Hill, D.J. Donnelly, N.A. Meanwell, *J. Med. Chem.*, 2015, 58, 8315.
6. K. Dass, A. Ahmad, A.S. Azmi, S.H. Sarkar, F.H. Sarkar, *Cancer Treat. Rev.*, 2008, 34,122.

Od chemii do terapii: potencjał przeciwnowotworowy kompleksów dipirometenu i aza-dipirometenu

Ewelina Wieczorek-Szweda^a, Jan Kwiatkowski^a, Ernest Ewert^a, Martyna Mańka^a, Izabela Pospieszna-Markiewicz^a, Patrycja Płócienniczak-Bywalska^b, Joanna Musiał^c, Małgorzata Kucińska^d, Giovanni N. Roviello^e, Marta Fik-Jaskółka^a, Marek Murias^d, Violetta Patroniak^a

^a Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland.

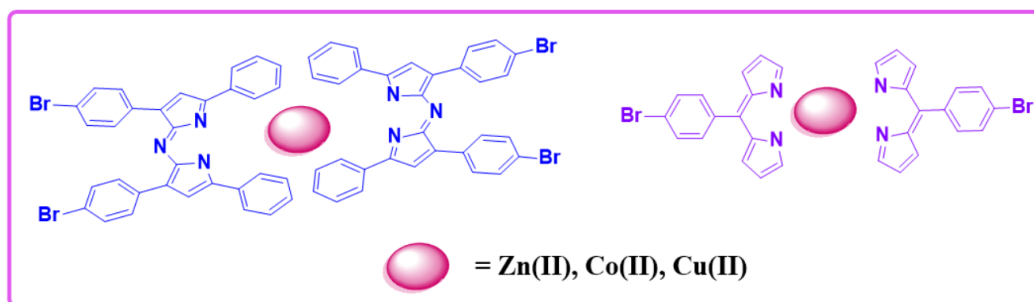
^b Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry, Poznań University of Technology, Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Poland

^c Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

^d Department of Toxicology, Poznań University of Medical Sciences, Rokietnicka 3 Street, 60-806 Poznań, Poland

^e CNR, Istituto di Biostrutture e Bioimmagini – (Area di Ricerca Site and Headquarters), 80131 Napoli, Italy
ewelina.wieczorek-szweda@amu.edu.pl

Poszukiwanie skutecznych, selektywnych i mniej toksycznych metod leczenia nowotworów stanowi jedno z największych wyzwań współczesnej onkologii oraz chemii. W tym kontekście fotodynamiczna terapia nowotworów (ang. Photodynamic Therapy, PDT) jawi się jako wyjątkowo obiecująca i nieinwazyjna strategia terapeutyczna. Jej mechanizm działania opiera się na aktywacji światłem o odpowiedniej długości fali, odpowiadającej maksimum absorpcji fotouczulacza (ang. Photosensitizer, PS), który uprzednio zgromadził się selektywnie w tkance nowotworowej. W wyniku tego procesu dochodzi do utworzenia reaktywnych form tlenu (ang. Reactive Oxygen Species, ROS), w tym tlenu singletowego, a w konsekwencji – do kontrolowanej śmierci guza na drodze martwicy i/lub apoptozę komórek [1–3].



Rys.1. Struktury kompleksów dipirometenowych oraz azadipirometenowych.

W ramach niniejszego projektu skoncentrowaliśmy się na syntezie oraz charakterystyce nowych kompleksów dipirometenowych i azadipirometenowych (Rys. 1.), które wykazują obiecujące właściwości spektroskopowe i fotochemiczne, predestynujące je do zastosowania jako nowoczesne fotouczulacze w PDT. Przedstawione wyniki stanowią istotny krok w kierunku opracowania bardziej efektywnych narzędzi terapeutycznych w walce z chorobami nowotworowymi.

Badania zrealizowano w ramach grantu NCN nr 2022/44/C/ST4/00017.

1. S. Yano S. Hirohara, M. Obata, Y. Hagiya, S. Ogura, A. Ikeda, H. Kataoka, M. Tanaka, T.Joh, J. Photochem. Photobiol. 2011, C12, 46
2. Y. Zhiliang, Z. Junliang, J. Xin, L. Guangyu, X. Shuang, D. Xiaochun, Z. Weili, J. Med. Chem. 2020, 63, 9950
3. P. Chinna Ayya Swamy, G. Sivaraman, R. N. Priyanka, S. O. Raja, K. Ponnuvel, J. Shanmugpriya, A. Gulyani., Coord. Chem. Rev. 2020, 411, 213233

**Produkty z pogranicza - produkt kosmetyczny, produkt leczniczy
czy wyrób medyczny?**Małgorzata Miastkowska*Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej,
Katedra Chemii i Technologii Organicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków**malgorzata.miastkowska@pk.edu.pl*

Wyroby medyczne (WM) definiuje się jako urządzenia lub substancje, które służą rozpoznawaniu, zapobieganiu, monitorowaniu oraz łagodzeniu przebiegu chorób, charakteryzujące się głównie fizycznym lub mechanicznym mechanizmem działania, a nie drogą farmakologiczną, immunologiczną ani poprzez oddziaływania metaboliczne. Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2017/745 w sprawie wyrobów medycznych (MDR) klasy WM definiowane są w oparciu o różne parametry, takie jak stopień inwazyjności, czas trwania kontaktu czy potencjalne ryzyko związane z zamierzonym zastosowaniem [1, 2].

Do grupy wyrobów medycznych stosowanych miejscowo we wspomaganiu leczenia ran oraz dermatoz skóry zalicza się m.in. emolienty i kremy, pianki, żele oraz opatrunki hydrożelowe. W ostatnich latach wzrasta zastosowanie półstałych preparatów stosowanych miejscowo, które posiadają certyfikat wyrobu medycznego, a nie leku do stosowania miejscowego, w leczeniu chorób skóry.

W tym kontekście istotne jest rozróżnienie pomiędzy wyrobem medycznym, produktem leczniczym oraz kosmetykiem. Produkt leczniczy to substancja lub mieszanina substancji wykazująca działanie farmakologiczne, immunologiczne lub metaboliczne, przeznaczona do zapobiegania chorobom lub ich leczenia, zgodnie z definicją zawartą w Dyrektywie 2001/83/WE. Wymaga on rejestracji przez odpowiedni organ (np. EMA lub URPL) i przejścia rygorystycznych badań klinicznych [3]. Z kolei produkt kosmetyczny, zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1223/2009, to substancja lub mieszanina przeznaczona do kontaktu z zewnętrznymi częściami ciała ludzkiego (np. skórą, włosami, paznokciami), wyłącznie w celu ich oczyszczania, perfumowania, zmiany wyglądu, ochrony, utrzymania w dobrej kondycji lub korygowania zapachu, bez deklarowanego działania terapeutycznego [4].

Wyroby medyczne znajdują się pomiędzy tymi dwoma kategoriami – ich działanie może wspierać leczenie, ale nie jest oparte na farmakologicznym mechanizmie działania. W związku z tym proces ich certyfikacji i wprowadzenia na rynek dermatologiczny jest mniej złożony niż w przypadku produktów leczniczych, ale bardziej wymagający niż dla kosmetyków. Kluczowe znaczenie ma tu zamierzone zastosowanie określone przez producenta oraz sposób działania wyrobu [5].

Analiza różnorodnych wyrobów medycznych, produktów kosmetycznych oraz preparatów leczniczych do leczenia ran i pielęgnacji skóry — pod względem ich składu, postaci, przeznaczenia, a także podobieństw i różnic — będzie przedmiotem niniejszej pracy.

1. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2017/745 z dnia 5 kwietnia 2017 r. w sprawie wyrobów medycznych.
2. X. Zeng, J. Sun, Z. Chen, et al. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2021, 109(12), 1752–1761.
3. Dyrektywa 2001/83/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 6 listopada 2001 r. w sprawie wspólnotowego kodeksu odnoszącego się do produktów leczniczych stosowanych u ludzi.
4. Rozporządzenie (WE) nr 1223/2009 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych.
5. A. Dąbrowska, K. Grzybowska, Farmacja Polska. 2021, 77(6), 270–274.

Antybiotyki *ansa*-makrolidowe, struktura, właściwości biologiczne i mechanizm działania

Krystian Pyta^{a)}, Aleksandra Leśniewska^{a)}, Ewelina Nowak^{a)}, Ewelina Smolarz^{a)},
Piotr Ruszkowski^{b)}, Maria Gdaniec^{a)}, Adam Buczkowski^{c)}, Wojciech Schilf^{d)},
Franz Bartl^{e)}, Piotr Przybylski^{a)}

^{a)}Wydział Chemii UAM Poznań, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

^{b)}Wydział Farmakologii, Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, Rokietnicka 5a, 60-806 Poznań

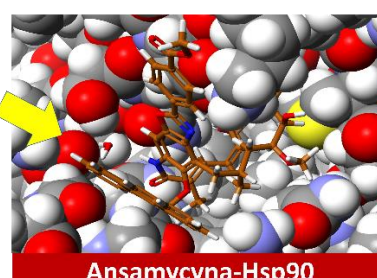
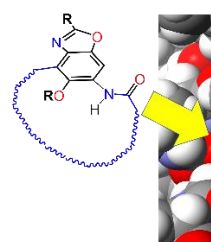
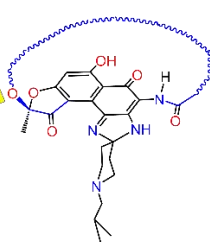
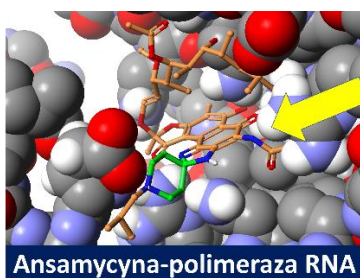
^{c)}Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Pomorska 163/165, 90-236 Łódź

^{d)}Instytut Chemii Organicznej, Polska Akademia Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

^{e)}Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Biologie, Invalidenstr. 42, 10099 Berlin

piotrp@amu.edu.pl

Ansa-makrolidy charakteryzują się budową koszykową tzw. „basket-like structure” opartą na sztywnym chinoidowym lub naftalenoidowym płaskim rdzeniu, który jest mostkowany w niesąsiadujących pozycjach łańcuchem alifatycznym tzw. mostem *ansa* [1-3]. Antybiotyki *ansa*-makrolidowe produkowane przez różne szczepy bakterii, pomimo pewnych typowych charakterystycznych motywów strukturalnych, są zróżnicowane pod względem profilu biologicznego w zależności od wielkości układu makrocyclicznego co warunkowane jest ich rozpoznaniem molekularnym z różnymi celami molekularnymi w komórkach [4,5]. Wiązanie się *ansa*-makrolidów z polimerazami RNA implikuje ich aktywność przeciwbakteryjną podczas gdy wiązanie się *ansa*-makrolidów z białkami szoku cieplnego *Hsp90* (chaperonami) wpływa na obserwowany efekt przeciwnowotworowy [6,7]. W ramach wykładu przedstawione zostaną wyniki dotyczące badań struktura-aktywność biologiczna dla modyfikacji *ansa*-makrolidów benzenoidowych i naftalenoidowych pozwalające lepiej zrozumieć ich molekularny mechanizm działania. Omawiane zagadnienia ukażą nowe perspektywy optymalizacji potencjału biologicznego tej inspirującej, zarówno od strony chemicznej jak i medycznej, grupy produktów naturalnych.



- [1] Kitson et al. *J. Med. Chem.* 2024, 67, 20, 17946–17963.
- [2] N. Skrzypczak, P. Przybylski *Nat. Prod. Rep.*, 2022, 39, 1653-1677.
- [3] N. Skrzypczak, P. Przybylski *Nat. Prod. Rep.*, 2022, 39, 1678-1704.
- [4] K. Pyta et al. *ACS Infect. Dis.* 2019, 5, 1754–1763.
- [5] N. Skrzypczak et al. *Eur. J. Med. Chem.* 2023, 256, 115450.
- [6] N. Skrzypczak et al. *J. Org. Chem.* 2023, 88, 9469–9474.
- [7] A. Leśniewska et al. 2025 (manuskrypt w recenzji).

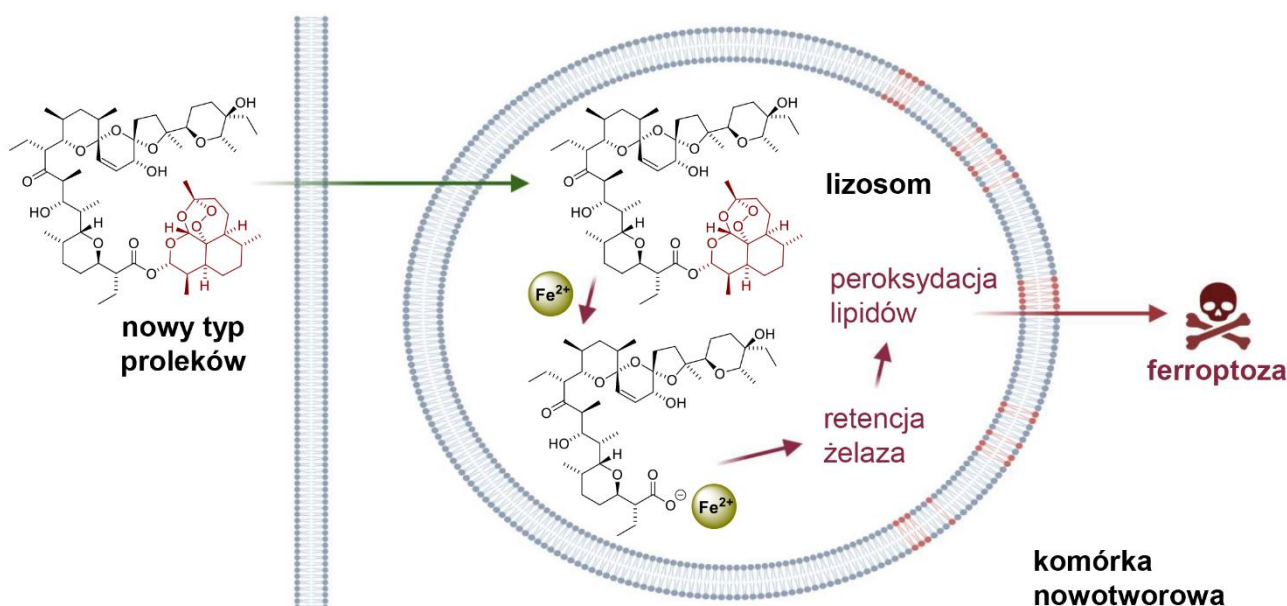
Drugie życie salinomycyny – od antybiotyku jonoforowego do potencjalnego leku przeciwnowotworowego

Michał Antoszczak

*Zakład Chemii Medycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Uniwersytetu
Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, michant@amu.edu.pl*

Salinomycyna (**Sal**) – naturalny jonofor polieterowy wyizolowany ze *Streptomyces albus* – od wielu lat znana była ze swojej aktywności przeciwbakteryjnej i przeciw pasożytniczej. Przełomowe okazało się jednak odkrycie unikalnej zdolności **Sal** do selektywnego niszczenia macierzystych komórek nowotworowych piersi (ang. *cancer stem cells*, CSCs) [1], które zainicjowało intensywne, prowadzone na całym świecie badania nad chemiczną modyfikacją natywnej struktury jonoforu. Ich celem było otrzymanie pochodnych o wyższym potencjale terapeutycznym od niemodyfikowanego związku wyjściowego [2].

W trakcie wykładu zaprezentuję wyniki badań nad nową klasą proleków opartych na strukturze **Sal**, zaprojektowanych w taki sposób, by kluczową rolę odgrywało w nich żelazo – z jednej strony inicjując uwalnianie bioaktywnych składników, z drugiej zaś stając się ich bezpośrednim celem działania (Rys. 1) [3]. Podejście to uwypukliło znaczenie aktywnej ferroptozy – wcześniej pomijanej formy śmierci komórkowej – jako innowacyjnej strategii w walce z nowotworami, zwłaszcza CSCs oraz komórkami nowotworowymi opornymi na leczenie chemiczne. Ponadto, przedstawię odkrycia dokonane z firmą FiLeClo [4], które pozwoliły wyłonić kandydata do badań klinicznych, będąc zwińczeniem hipotezy o możliwym zastosowaniu **Sal** i jej pochodnych w terapii onkologicznej [5].



Rys. 1. Mechanizm przeciwnowotworowego działania proleków opartych na strukturze salinomycyny [3].

1. P.B. Gupta et al., Identification of selective inhibitors of cancer stem cells by high-throughput screening, *Cell* 2009, 138, 645–659.
2. M. Antoszczak, A comprehensive review of salinomycin derivatives as potent anticancer and anti-CSCs agents, *Eur. J. Med. Chem.* 2019, 166, 48–64.
3. M. Antoszczak et al., Iron-sensitive prodrugs that trigger active ferroptosis in drug-tolerant pancreatic cancer cells, *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 11536–11545.
4. M. Antoszczak et al., Effect of stereochemistry at position C20 on the antiproliferative activity and selectivity of *N*-acylated derivatives of salinomycin, *Eur. J. Med. Chem.* 2025, 291, 117598.
5. A. Huczyński, Salinomycin: A new cancer drug candidate, *Chem. Biol. Drug Des.* 2012, 79, 235–238.

Struktura–aktywność–selektywność: nowoczesne fotosensybilizatory do fotodynamicznej inaktywacji opornych drobnoustrojówJanusz M. Dąbrowski*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Polska. jdabrows@chemia.uj.edu.pl.*

Zjawisko narastającej oporności patogennych mikroorganizmów na antybiotyki motywuje do poszukiwania alternatywnych strategii terapeutycznych. Jednym z obiecujących rozwiązań jest fotodynamiczna inaktywacja mikroorganizmów (PDI), polegająca na wzbudzeniu światłem fotosensybilizatora (PS) i generowaniu reaktywnych form tlenu (ROS) [1]. W ramach badań opracowano i zbadano szereg nowych związków z grupy porfiryn i ftalocyjanin, oraz ich kompleksów z jonami metali, m. in. Zn^{2+} i Pd^{2+} (Rys. 1).



Rys. 1. Modyfikacje strukturalne badanych związków i ich wpływ na wybrane właściwości i zastosowanie w PDI.

Przeanalizowano wpływ modyfikacji strukturalnych fotosensybilizatorów (podstawniki boczne, jony metali, asymetria cząsteczki) na ich właściwości optyczne, fotochemiczne, farmakokinetyczne, mechanizmy generowania ROS oraz selektywność wobec bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych. Udowodniono, że rozmieszczenie ładunku w cząsteczce i powinowactwo do błon komórkowych są kluczowe dla skuteczności i selektywności PDI [2-3].

Wykazano również, że dodatek adiuwantów (KI, H_2O_2 , werapamil) znacząco zwiększa skuteczność fotoinaktywacji. W modelach biofilmu i infekcji keratynocytów bakteriami *S. Aureus*, udowodniono redukcję adhezji i inwazji patogenów [3]. Badania *in vivo* na mysim modelu zakażenia skóry przez *E. Coli* potwierdziły wysoką aktywność i selektywność wybranych PS oraz bezpieczeństwo terapii [4-5].

Przedstawione dane wskazują, że zależności struktura–aktywność są kluczowe dla rozwoju skutecznych i selektywnych fotosensybilizatorów o potencjale translacyjnym.

Podziękowanie: Praca została sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) w ramach realizacji grantów nr 2016/22/E/NZ7/00420 oraz nr 2020/37/B/NZ7/04157.

1. B. Pucelik, J. M. Dąbrowski, *Adv. Inorg. Chem.* 2022, 79, 65–108.
2. A. Sułek, B. Pucelik, J. Kunciewicz, G. Dubin, J. M. Dąbrowski, *Catal. Today* 2019, 335, 538–549.
3. B. Pucelik, A. Barzowska, A. Sułek, M. Werłos, J. M. Dąbrowski, *Photochem. Photobiol. Sci.* 2024, 23, 539–560.
4. M. F. C. Silva, R. T. Aroso, J. M. Dąbrowski, B. Pucelik, A. Barzowska, G. J. da Silva, L. G. Arnaut, M. M. Pereira, *Photochem. Photobiol. Sci.* 2024, XX, 1–14.
5. A. S. Amorim, Z. A. Arnaut, A. I. Mata, B. Pucelik, A. Barzowska, G. J. da Silva, M. M. Pereira, J. M. Dąbrowski, L. G. Arnaut, *ACS Infect. Dis.* 2024, 10, 3368–3377.

Oporność na antybiotyki – nowe podejście z wykorzystaniem peptydomimetyków inspirowanych peptydami śliny ludzkiej

Joanna Wąty¹, Klaudia Szarszoń¹, Anna Ślusarczyk¹, Jan Kachnowicz¹, Marta Luszawska¹,
Fabio Zobi², Valentina Borghesani³, Tomasz Janek⁴

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Polska;

²Department of Chemistry, Fribourg University, Chemin Du Musée 9, 1700 Fribourg, Szwajcaria;

³Department of Chemistry, Life Sciences, and Environmental Sustainability, University of Parma, Parma, Włochy;

⁴Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Katedra Biotechnologii i Nauk o Żywności, Chelmońskiego 37, 51-630, Wrocław, Polska

joanna.watly2@uwr.edu.pl

Oporność na antybiotyki pozostaje jednym z najpoważniejszych wyzwań współczesnej medycyny, co wymusza poszukiwanie alternatywnych strategii przeciwdrobnoustrojowych. Prezentowane badania koncentrują się na nowej klasie związków przeciwdrobnoustrojowych – peptydomimetykach inspirowanych naturalnymi peptydami obecnymi w ślinie ludzkiej. Naturalne peptydy przeciwdrobnoustrojowe obecne w ślinie, takie jak histatyny, chemokiny, katelicydyny, defensyny czy mucyny, wykazują zdolność do zwalczania infekcji.¹⁻³ Ich zastosowanie terapeutyczne jest jednak ograniczone ze względu na niską stabilność wobec enzymów.⁴ Aby temu przeciwdziałać, zastosowano strategię podwójnej modyfikacji: wprowadzenie D-aminokwasów oraz odwrócenie sekwencji (strategia *retro-inverso*) (Tabela 1), co znacząco poprawia trwałość metaboliczną. Dodatkowo, kompleksowanie tych związków z jonami metali, takimi jak Zn(II) czy Cu(II), pozwala zwiększyć ich aktywność przeciwdrobnoustrojową.⁵

Tabela 1. Badane peptydy przeciwdrobnoustrojowe pochodzenia ślinowego oraz ich peptydomimetyki zawierające D-aminokwasy (małe litery oznaczają D-aminokwasy).

Pochodzenie	Peptyd macierzysty	Peptydomimetyk
Mucyna 7	FPNPHQPPKHPDK	FPNPHQPPkhPDK / fpnphqppkhpdK
Mucyna 7	KSHFELPHYPGL	kshfelphypgl / lgyphlefhsk
Mucyna 7	EGRERDHELRRHHHQSPK	EGRERDHELRRrhHHQSPK
Histatyna 5	DSHAKRHHGYKRKFHEKHHSHRGY	DSHAKRHHGYKrKFHEKHHSHRGY / dshakrhghykrkfhekhhshrgy
Chemokina CCL-28	HRKKHHGKRNSNRAHQGHETYGH KTPY	hrkhhhgkrnsnrahqgkghetyghktpy
Katelicydyna LL-37	DFLRNLVPRTES	dflrnlvprtes

Uzyskane w ten sposób kompleksy metal-peptydomimetytek cechują się dużą trwałością i szerszym spektrum działania przeciw patogenom i ich biofilmom w porównaniu z natywnymi peptydami przy jednocześnie niskiej toksyczności wobec zdrowych komórek ludzkich. Wstępne wyniki wskazują na wyraźną korelację pomiędzy właściwościami wiązania metali, strukturą cząsteczek a ich funkcją biologiczną.

Podziękowanie: J.W. dziękuje Narodowemu Centrum Nauki (NCN, OPUS-21, UMO 2021/41/B/ST4/02654) oraz Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej (NAWA, Canaletto, BPN/BIT/2024/1/00057) za wsparcie finansowe.

1. Z. Khurshid, M. Naseem, Z. Sheikh, S. Najeeb, S. Shahab, MS. Zafar, Saudi Pharm. J. 2016, 24(5), 515

2. K. Szarszoń, S. Andrä, T. Janek, J. Wąty, Inorg. Chem. 2024, 63 (25), 11616

3. K. Szarszoń, N. Baran, P. Śliwka, M. Wiloch, T. Janek, J. Wąty, Inorg. Chem. 2024, 63 (41), 19105

4. J. Wąty, A. Miller, H. Kozłowski, M. Rowińska-Żyrek, J. Inorg. Biochem. 2021, 217, 111386/1

5. J. Wąty, K. Szarszoń, M. Sabieraj, A. Kola, R. Wieczorek, T. Janek, D. Valensin, Inorg. Chem. 2025, 64, 6365

Metalofory i transportery jako nowa droga w walce z opornością na antybiotyki

Aleksandra Hecel,¹ Arian Kola,² Daniela Valensin,² Danuta Witkowska,³
Henryk Kozłowski,^{1,3} Magdalena Rowińska-Żyrek¹

¹Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

²Uniwersytet w Sienie, Wydział Biotechnologii, Chemii i Farmacji, via A. Moro 2, 53100 Siena

³Uniwersytet Opolski, Instytut Nauk o Zdrowiu, Katowicka 68, 45-061 Opole

aleksandra.hecel2@uwr.edu.pl

Metale przejściowe są niezbędne dla przetrwania bakterii, ponieważ regulują liczne procesy biologiczne kluczowe dla patogeny. Mechanizmy odpowiedzialne za ich pozyskiwanie u bakterii pozostają jednak słabiej poznane niż analogiczne procesy zachodzące w komórkach eukariotycznych. Patogeny wytwarzają metalofory, wyspecjalizowane cząsteczki chelatujące metale, które umożliwiają efektywne przejmowanie niezbędnych jonów metali z organizmu gospodarza. Zjawisko to odgrywa istotną rolę w kształtowaniu wirulencji oraz oporności bakterii na leczenie przeciwdrobnoustrojowe. Ukierunkowanie terapii na te systemy transportowe może stanowić obiecującą strategię zwalczania antybiotykooporności [1].

Pobieranie cynku przez bakterie podlega ścisłej regulacji, a jego transport umożliwiają wyspecjalizowane systemy, takie jak ZnuABCD. Obszary bogate w histydyne, obecne w białkach ZnuA i ZnuD, pełnią kluczową funkcję jako miejsca koordynacji jonów Zn(II). Zmiany konformacyjne zachodzące po związaniu cynku, szczególnie w przypadku ZnuD, wskazują na dynamiczny udział tego białka w wychwycie i przekazywaniu metalu [2,3].

Transport niklu stanowi dodatkowe wyzwanie ze względu na jego cytotoksyczność u ludzi. Białko opiekuńcze HypB, niezbędne do biogenezy [NiFe]-hydrogenazy, wiąże jony Ni(II) przez N-kończącą domenę o wysokim powinowactwie oraz G-domenę o zdolnościach GTPazy. Odkrycie tego wyspecjalizowanego mechanizmu homeostazy niklu może umożliwić opracowanie nowych strategii terapeutycznych ukierunkowanych na zakłócenie szlaków pozyskiwania metali przez patogeny [4].

Choć mechanizmy importu miedzi u bakterii są stosunkowo słabo poznane, istotną rolę w tym procesie odgrywa błonowy transporter OprC. Białko to zawiera unikalne miejsce wiązania jonów Cu(II) o sekwencji CxxxM-HxM, które może oddziaływać z metaloforem CopM. Badania eksperymentalne wykazały, że CopM posiada dwa motywy wiążące Cu(II): MxxHH oraz MHxxH, z których pierwszy cechuje się wyższym powinowactwem do jonów miedzi. Wyniki te sugerują, że CopM może nie tylko uczestniczyć w przekazywaniu miedzi do transportera błonowego, lecz także być transportowane do wnętrza komórki razem z jonem metalu za pośrednictwem OprC [5].

Dogłębna charakterystyka bakteryjnych szlaków transportu metali otwiera nowe możliwości opracowania innowacyjnych strategii przeciwdrobnoustrojowych. Jedną z obiecujących koncepcji jest strategia „konja trojańskiego”, polegająca na sprzęganiu antybiotyków z peptydowymi metaloforami, co umożliwia ich selektywny transport do wnętrza komórki bakteryjnej za pośrednictwem systemów poboru metali. Ukierunkowane zaburzenie tych krytycznych szlaków może stanowić skuteczne podejście w walce z opornością na środki przeciwdrobnoustrojowe.

Podziękowanie: Niniejsze badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu Sonata UMO-2023/51/D/ST5/01798 oraz programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza BPIDUB.13.2024.

1. Kozłowski, H.; Piasta, K.; Hecel, A.; Rowińska-Zyrek, M.; Gumienna-Kontecka, E. *Metallophores: How do human pathogens withdraw metal ions from the colonized host*, Elsevier 2023.
2. Hecel, A.; Kola, A.; Valensin, D.; Kozłowski, H.; Rowińska-Zyrek, M. *Inorg. Chem.* 2020, 59, 1947-1958.
3. Hecel, A.; Rowińska-Zyrek, M.; Kozłowski, H. *Inorg. Chem.*, 2019, 58, 5932-5942.
4. Hecel, A.; Kola, A.; Valensin, D.; Kozłowski, H.; Rowińska-Zyrek, M. *Dalton Trans.* 2021, 50, 12635-12647.
5. Hecel, A.; Kola, A.; Valensin, D.; Witkowska, D. *Inorg. Chem.*, 2025, 64, 2936-2950.

**Biomimetyki sideroforów jako narzędzia do wykrywania patogenów
i obrazowania infekcji**

Klaudia Szczërba,^a Andrzej Mular,^b Clemens Decristoforo,^b Hubertus Haas,^c
Milos Petrik,^d Henryk Kozłowski,^{a,e} Elżbieta Gumienna-Kontecka^a

^a Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, Wrocław, Polska

^b Medical University of Innsbruck, Dep. of Nuclear Medicine, Innsbruck, Austria

^c Medical University of Innsbruck, Dep. of Molecular Biology, Innsbruck, Austria

^d Palacký University Olomouc, Institute of Molecular and Translational Medicine, Olomounek, Czechy

^e Uniwersytet Opolski, Wydział Nauk o Zdrowiu, Opole, Polska

elzbieta.gumienna-kontecka@uwr.edu.pl

Żelazo jest niezbędnym mikroelementem dla niemal wszystkich organizmów żywych. W warunkach niedoboru mikroorganizmy wykorzystują cały arsenał narzędzi do asymilacji jonów tego metalu. Wydzielają m.in. niskocząsteczkowe, wysoce specyficzne związki chelatujące jony Fe(III) – siderofory, które poprzez swoje receptory w błonach drobnoustrojów aktywnie transportują jony żelaza do wnętrza komórek [1, 2]. Chemia biomimetyczna, mająca na celu naśladowanie lub odtworzenie funkcji naturalnego związku, a nie jego szczegółową budowę, pozwoliła na zróżnicowanie arsenału biologicznie aktywnych cząsteczek typu sideroforów, wprowadzenie dodatkowych pożądanych właściwości chemicznych i/lub fizycznych i dostarczenie narzędzi do identyfikacji kluczowych motywów strukturalnych decydujących o aktywności biologicznej [3, 4]. Co istotne, siderofory nie występują w komórkach ssaków, co czyni je atrakcyjnymi celami i narzędziami do obrazowania mikrobiologicznego, np. w przypadku pozytonowej tomografii emisyjnej PET z wykorzystaniem ⁶⁸Ga lub ⁸⁹Zr, a także do innych zastosowań biomedycznych i technologicznych. Proponowane przez nas pochodne wskazują potencjał jako inertne i stabilne chelatory i nośniki jonów Fe(III), Ga(III) i Zr(IV), dostarczając narzędzi do diagnostycznych zastosowań medycznych [5, 6].

Podziękowanie: Badania uzyskały finansowanie z Narodowego Centrum Nauki (NCN, UMO-2022/47/I/ST4/02354).

1. H. Kozłowski, K. Piasta, A. Hecel, M. Rowińska-Żyrek, E. Gumienna-Kontecka, Metallophores: How do human pathogens withdraw metal ions from the colonized host in Comprehensive Inorganic Chemistry III, Amsterdam: Elsevier, 2023, 553.
2. A. Mular, K. Piasta, A. Jedyńczuk, K. Kamińska, E. Olshvang, N. Metzler Nolte, E. Wojaczyńska, H. Kozłowski, E. Gumienna-Kontecka, Coord. Chem. Rev., 2024, 501, 215551.
3. J. Besserglick, E. Olshvang, A. Szebesczyk, J. Englander, D. Levinson, Y. Hadar, E. Gumienna-Kontecka, A. Shanzer, Chem. Eur. J., 2017, 23, 13181.
4. A. Mular, A. Shanzer, H. Kozłowski, I. Hubmann, M. Misslinger, J. Krzywik, C. Decristoforo, E. Gumienna-Kontecka, Inorg. Chem., 2021, 60, 17846.
5. A. Mular, A. Shanzer, H. Kozłowski, I. Hubmann, M. Misslinger, J. Krzywik, C. Decristoforo, E. Gumienna-Kontecka, J. Med. Chem., 2023, 67, 12143.
6. Y. Toporivska, A. Mular, K. Piasta, M. Ostrowska, D. Illuminati, A. Baldi, V. Albanese, S. Pacifico, I.O. Fritsky, M. Remelli, R. Guerrini, E. Gumienna-Kontecka, Inorg. Chem., 2021, 60, 13332.

**Multi-omiczne profile regeneracji i powikłań po przeszczepieniu
komórek krwiotwórczych (HSCT)**

Katarzyna Bogunia-Kubik^a, Patryk Kuropka^b, Karolina Mielko-Niziałek^b, Natalia Pudełko-Malik^b,
Monika Sapeta^b, Piotr Łacina^a, Jagoda Siemaszko^a, Agnieszka Szeremet^c, Maciej Majcherek^c,
Anna Czyż^c, Małgorzata Sobczyk-Kruszelnicka^d, Wojciech Fidyk^d, Barbara Nasiłowska-Adamska^e,
Patrycja Skowrońska^f, Maria Bieniaszewska^g, Agnieszka Tomaszewska^h, Grzegorz W. Basak^h,
Sebastian Giebel^d, Tomasz Wróbel^c, Jerzy Wiśniewski^b, Wojciech Wojtowicz^b, Piotr Młynarz^b

^a *Laboratorium Immunogenetyki Klinicznej i Farmakogenetyki, Instytut Immunologii i Terapii
Doświadczalnej im. Ludwika Hirszfelda Polskiej Akademii Nauk, ul. Rudolfa Weigla 12, 53-114 Wrocław*

^b *Katedra Biochemii, Biologii Molekularnej i Biotechnologii, Wydział Chemiczny,
Politechnika Wrocławska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

^c *Klinika Hematologii, Terapii Komórkowych i Chorób Wewnętrznych, Uniwersytet Medyczny
im. Piastów Śląskich we Wrocławiu, ul. Marii Curie-Skłodowskiej 52, 50-369 Wrocław*

^d *Klinika Transplantacji Szpiku i Onkologii Hematologicznej, Narodowy Instytut Onkologii
im. Marii Skłodowskiej-Curie – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział w Gliwicach,
ul. Wybrzeże Armii Krajowej 15, 44-102 Gliwice*

^e *Instytut Hematologii i Transfuzjologii, ul. Indiry Gandhi 14, 02-776 Warszawa*

^f *Bank Komórek i Tkanek, Uniwersyteckie Centrum Kliniczne w Gdańsku, ul. Dębinki 7, 80-952 Gdańsk*

^g *Klinika Hematologii i Transplantologii, Gdański Uniwersytet Medyczny, ul. Dębinki 7, 80-952 Gdańsk*

^h *Klinika Hematologii, Transplantologii i Chorób Wewnętrznych, Warszawski Uniwersytet Medyczny,
ul. Banacha 1a, 02-097 Warszawa*

Przeszczepienie krwiotwórczych komórek macierzystych (HSCT) pozostaje kluczową metodą terapeutyczną w leczeniu chorób hematologicznych, zarówno o podłożu nowotworowym, jak i nienowotworowym. Mimo postępów w zakresie leczenia i opieki nad pacjentami po transplantacji, powikłania takie jak ostra i przewlekła postać choroby jako przeszczep przeciwko gospodarzowi (GvHD) czy reaktywacja wirusa cytomegalii (CMV) nadal stanowią istotne zagrożenie kliniczne. Ograniczona skuteczność dostępnych metod diagnostycznych we wczesnym wykrywaniu tych zaburzeń podkreśla konieczność opracowania bardziej precyzyjnych narzędzi opartych na biomarkerach.

W przedstawionym badaniu wykorzystano zintegrowane podejście multiomiczne, łączące takie chemiczne metody analityczne jak spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego NMR oraz spektrometria mas sprzężona z chromatografią ciekłą (LC-MS), w celu analizy profilu molekularnego surowicy pacjentów po HSCT. Badanie objęło zarówno osoby z powikłaniami, jak i pacjentów bez powikłań. Analiza ujawniła wyraźne różnice molekularne – u osób z powikłaniami obserwowano m.in. nasilone procesy zapalne, zaburzenia w metabolizmie energetycznym oraz aktywację mechanizmów odpornościowych.

Z kolei u pacjentów wolnych od powikłań, badanych w 90-tej dobie po przeszczepieniu, wykazano przejście od stanu zapalnego charakterystycznego dla wcześniejszej fazy (30 doba) do bardziej stabilnego obrazu metaboliczno-immunologicznego. Towarzyszyła temu m.in. redukcja markerów zapalenia, poprawa dostępności energetycznej oraz sygnały świadczące o procesach regeneracyjnych. Może to wskazywać na typowy, prawidłowy przebieg rekonwalescencji po HSCT.

Wnioski z badań sugerują, że analiza multiomiczna może stanowić wartościowe narzędzie do różnicowania prawidłowej i zaburzonej rekonwalescencji po przeszczepie. Takie podejście stwarza nowe możliwości w zakresie wczesnej diagnostyki, oceny ryzyka oraz indywidualizacji leczenia, co może istotnie poprawić długofalowe efekty terapii transplantacyjnej.

Chemia kompleksów lantanowców: możliwości, ograniczenia i kierunki rozwoju

Renata Jastrzab, Małgorzata T. Kaczmarek, Michał Zabiszak,
Justyna Frymark, Monika Skrobańska, Martyna Nowak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Koordynacyjnej

Chemia kompleksów lantanowców pozostaje intensywnie rozwijającym się obszarem badań z uwagi na unikalne właściwości jonów Ln(III), takie jak wysoka liczba koordynacyjna, preferencja do koordynacji ligandów z domowymi atomami tlenu oraz luminescencja. Kompleksy te znajdują zastosowanie m.in. w medycynie (jako środki kontrastowe i znaczniki luminescencyjne), w technologii materiałowej, a także w rolnictwie — szczególnie w kontekście poprawy efektywności nawożenia i biodostępności mikroelementów.

W ramach wykładu omówione zostaną kompleksy tworzone przez jony lantanowców z różnymi ligandami organicznymi, obejmującymi m.in. naturalne kwasy owocowe (takie jak kwas cytrynowy, jabłkowy), poliaminy oraz wybrane antybiotyki β -laktamowe. Szczególną uwagę poświęcono badaniom potencjometrycznym, stanowiącym jedno z podstawowych narzędzi w analizie oddziaływań metal–ligand. Zastosowanie tej techniki pozwoliło na wyznaczenie stałych trwałości kompleksów ($\log \beta$), określenie stopnia protonacji ligandów, identyfikację form kompleksowych dominujących w różnych wartościach pH oraz ocenę wpływu parametrów strukturalnych ligandów (takich jak liczba donorowych atomów tlenu lub azotu, sztywność szkieletu cząsteczki, obecność grup funkcyjnych) na sposób koordynacji. Wyniki te dostarczają informacji nie tylko o mocy wiązania, ale również o potencjalnej selektywności ligandów względem poszczególnych jonów lantanowców.

Uzupełnieniem badań są pomiary luminescencyjne, wykorzystujące charakterystyczną emisję jonów europu(III) i terbu(III) w celu oceny wydajności transferu energii w obrębie kompleksów. Analiza parametrów fotofizycznych, takich jak długości czasów życia wzbudzenia oraz wpływ środowiska koordynacyjnego na intensywność świecenia, pozwala na ocenę przydatności badanych układów w aplikacjach luminescencyjnych.

Uwzględnione zostaną również możliwe zastosowania kompleksów lantanowców w nawożeniu gleb i poprawie jakości upraw, w szczególności w kontekście kontrolowanego uwalniania składników oraz zwiększenia efektywności absorpcji przez systemy korzeniowe. W podsumowaniu wskazane zostaną aktualne wyzwania w badaniach nad kompleksami Ln(III) — takie jak niska selektywność ligandów, trudności w charakteryzacji pełnych układów specjacyjnych — oraz kierunki dalszego rozwoju, z uwzględnieniem synergii pomiędzy eksperymentem a modelowaniem teoretycznym.



**Związek koordynacyjny rodu(III) z sulfamerazyną –
nowy metalolek bakteriostatyczny jako alternatywa w terapii bakteryjnej**

Agnieszka Chylewska¹, Alicja Kozłowska¹, Agnieszka Piwkowska², Irena Audzeyenka²,
Dorota Rogowska², Katarzyna Turecka³, Aleksandra M. Dąbrowska¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska

²Instytut Badawczy im. Mossakowskiego, Polska Akademia Nauk, 80-308 Gdańsk, Polska

³Wydział Farmaceutyczny, Gdański Uniwersytet Medyczny, Al. Hallera 107, 80-416 Gdańsk, Polska

agnieszka.chylewska@ug.edu.pl

Wzrost antybiotykooporności wśród patogenów spowodował większe zapotrzebowanie na nową klasę leki o wysokiej skuteczności farmakologicznej. Jednym z obiecujących rozwiązań są metaloleki – związki koordynacyjne jonów metali z ligandami o potwierdzonych właściwościach antybiotycznych [1-2]. Związki takie wykazują przeważnie zwiększoną aktywność przeciwdrobnoustrojową i przeciwnowotworową w porównaniu z “niezwiązanymi” ligandami [3-4].

W odpowiedzi na wzrost zainteresowania metalolekami w terapiach, przeprowadzono badania nad nowym kompleksem rodu(III) z sulfamerazyną (SMZ) – znanym lekiem sulfonamidowym. Ich celem była synteza i pełna charakterystyka fizykochemiczna (w tym właściwości redoks) nowego związku koordynacyjnego o akronimie $[\text{Rh}(\text{SMZ})_2(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_3$ oraz ocena jego aktywności biologicznej. W ramach badań określono oddziaływanie kompleksu z biomolekułą *Calf Thymus* DNA (metodami UV-Vis i dichroizmu kołowego), aktywność przeciwdrobnoustrojową wobec wybranych bakterii i grzybów, a także cytotoksyczność wobec zdrowych i nowotworowych linii komórkowych (HB2, SKBr3).

Analiza wyników otrzymanych metodami spektroskopowymi wykazała silne wiązanie związku koordynacyjnego Rh(III) z CT-DNA, zachodzące najprawdopodobniej poprzez interkalację powierzchniową oraz/lub wiązanie w małym rowku, co potwierdza wysoka wartość stałej wiązania (K_{bind}). Dodatkowo, wyznaczona ujemna wartość energii swobodnej Gibbsa (ΔG) wskazuje, że proces tworzenia adduktu kompleks-DNA przebiega spontanicznie w zakresie temperatur 20-40°C, których zmiany nie wpływają istotnie na siłę oddziaływania, co sugeruje jego stabilność w warunkach fizjologicznych.

Uzyskane wyniki identyfikują potencjał badanego kompleksu jako nowego kandydata na lek o szybszym działaniu bakteriostatycznym - względem aktywności “niezwiązanej” sulfamerazyny.

Podziękowanie: Praca finansowana ze środków 531-T120-D846-25.

1. L. Tabrizi, P. McArdle, A. Erxleben, H. Chiniforoshan, Nickel(II) and cobalt(II) complexes of lidocaine: Synthesis, structure and comparative in vitro evaluations of biological perspectives, *Eur. J. Med. Chem.*, 2015, 103, 516-529, DOI: 10.1016/j.ejmech.2015.09.018
2. F. Dimiza, A. N. Papadopoulos, V. Tangoulis, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, D. P. Kessissoglou, G. Psomas, Interaction of copper(II) with the non-steroidal anti-inflammatory drugs naproxen and diclofenac: synthesis, structure, DNA- and albumin-binding, *J. Inorg. Biochem.*, 2011, 107, 54-64, DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2010.08.013
3. C. Protogeraki, E. G. Andreadou, F. Perdih, I. Turel, A. A. Pantazaki, G. Psomas, Cobalt (II) complexes with the antimicrobial drug enrofloxacin: Structure, antimicrobial activity, DNA-and albumin-binding, *Eur. J. Med. Chem.*, 2014, 86, 189-201, DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.08.043
4. G.M. Golzar Hossain, A.J. Amoroso, A. Banu, K.M.A. Malik, Syntheses and characterization of mercury complexes of sulfadiazine, sulfamerazine and sulfamethazine, *Polyhedron*, 2007, 26, 967-97, DOI: 10.1016/j.poly.2006.09.056

**Oddziaływania fragmentów białka hCAP oraz ich modyfikacji
z wybranymi jonami metali**Joanna Makowska*Pracownia Biologicznej Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański**ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk**joanna.makowska@ug.edu.pl*

Białko hCAP (*human cathelicidin antimicrobial peptide*), będące prekursorem aktywnego peptydu LL-37, odgrywa kluczową rolę w odpowiedzi immunologicznej organizmu oraz wykazuje szerokie spektrum działania przeciwdrobnoustrojowego. Na konferencji zostaną przedstawione wyniki badań eksperymentalno-teoretycznych oddziaływań wybranych fragmentów aktywnego peptydu LL-37: hCAP(151-162) zwanego KR-12 oraz hCAP(159-170) oraz ich modyfikacji z jonami metali, takimi jak Cu(II) and Mn(II), które mogą wpływać na strukturę, stabilność oraz aktywność biologiczną tego peptydu. Wyniki wskazują, że fragmenty LL-37 posiadają zdolność do selektywnego wiązania jonów metali, co może modulować ich funkcje biologiczne, w tym zdolność do interakcji z błonami drobnoustrojów i wywoływania efektów cytotoksycznych. Zrozumienie tych oddziaływań może przyczynić się do opracowania nowych strategii terapeutycznych opartych na modyfikacjach strukturalnych peptydów przeciwdrobnoustrojowych oraz ich metalozależnej aktywności.



Peptydy szyte na miarę – wykorzystanie grup tiolowych w projektowaniu analogów peptydowych o ukierunkowanej aktywności biologicznej

Monika Kijewska

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-300 Wrocław, Polska

monika.kijewska@uwr.edu.pl

Zszywanie peptydów (*ang. stapling*) z wykorzystaniem reaktywnych grup tiolowych cysteiny stanowi innowacyjną strategię modyfikacji strukturalnej, umożliwiającą stabilizację określonych konformacji drugorzędowych i regulację właściwości biologicznych.¹⁻³ W prezentowanych badaniach zastosowano technikę zszywania w dwóch niezależnych kontekstach biologicznych – do modyfikacji gramicydyny S (GS) w celu zwiększenia selektywności działania antybakteryjnego oraz do stabilizacji β -zgięcia w analogach leu-enkefaliny, wpływającej na wydłużenie działania przeciwbólowego.

W przypadku gramicydyny S, β -strukturalny motyw β -kartki poddano modyfikacji poprzez podstawienie reszt leucyny w sekwencji peptydu resztami cysteiny, umożliwiając wprowadzenie mostków disulfidowych lub sztywnych łączników aromatycznych (np. heksafluorobenzenu). Otrzymane analogi różniły się sztywnością, co wyraźnie korelowało z ich zdolnością do integracji z błoną bakteryjną oraz profilem cytotoksyczności. Szczególnie obiecującym okazał się analog z mostkiem aromatycznym, wykazujący selektywne działanie przeciwko bakteriom Gram-dodatnim przy znacznie obniżonej toksyczności wobec komórek ssaczy.⁴

Z kolei w przypadku leu-enkefaliny – naturalnego opioidowego pentapeptydu – stabilizacja motywu β -zgięcia poprzez zszycie łańcuchów bocznych wprowadzonych w określonych pozycjach reszt N-(2-tioetylo)glicyny przy pomocy bifunkcyjnych reagentów (heksafluorobenzenu, pochodnych tritioocyjanurowych) doprowadziła do otrzymania cyklicznych peptydów o wydłużonym działaniu przeciwbólowym *in vivo*. Wyniki analizy CD i obliczeń DFT potwierdziły obecność β -zgięcia typu I oraz dodatkowych oddziaływań stabilizujących mogących wpływać na interakcję z receptorami opioidowymi.⁵

Przedstawione podejścia potwierdzają, że technika zszywania z wykorzystaniem grup tiolowych pozwala precyzyjnie modulować aktywność biologiczną peptydów w zależności od projektowanej konformacji i środowiska działania – od antybakteryjnego działania cyklicznych peptydów o strukturze β -kartki do receptorowej selektywności peptydów opioidowych z ustabilizowanym β -zgięciem.

Podziękowanie: Dziękujemy Wrocławskiemu Centrum Sieciowo-Superkomputerowemu (WCSS) oraz Poznańskiemu Centrum Superkomputerowo-Sieciowemu (PCSS) za udostępnienie zasobów obliczeniowych i infrastruktury. Dziękujemy również polskiej infrastrukturze obliczeń wielkiej skali PLGrid za przyznanie dostępu do superkomputera LUMI, będącego własnością EuroHPC oraz konsorcjum LUMI, Finlandia (Nr grantu PLL/2022/03/016438).

1. X. Li, S. Chen, W.-D. Zhang, H.-G. Hu. *Chem. Rev.* 2020, 120, 10079.
2. A. M. Spokoiny, Y. Zou, J. J. Ling, H. Yu, Y.-S. Lin and B. L. Pentelute. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135(16), 5946.
3. N. S. Robertson, S. J. Walsh, E. Fowler, M. Yoshida, S. M. Rowe, Y. Wu, H. F. Sore, J. S. Parker, D. R. Spring. *Chem. Commun.* 2019, 55, 9499.
4. M. Śleziak, J. J. Panek, T. Janek, A. Jezierska, M. Kijewska. *J. Med. Chem.* 2025, under review
5. M. Kijewska, G. Wołczański, P. Kosson, R. Wieczorek, M. Lisowski, P. Stefanowicz. *Chem. Commun.* 2024, 60, 3023.

**Oddziaływanie molekularne w projektowaniu sond
molekularnych i inhibitorów**

Lucile Fischer¹⁾, Cameron Mackereth²⁾, Katarzyna Hałdys³⁾, Waldemar Goldman⁴⁾,
Rafał Latajka⁵⁾, Ivan Huc⁶⁾, Michał Jewgiński⁵⁾

1) *Institut européen de chimie et biologie (IECB), CNRS/Université de Bordeaux, 2,
rue Robert Escarpit, 33607 Pessac, France*

2) *ARNA, Inserm U1212, Bordeaux Biologie Santé (BBS), 2 rue Dr. Hoffmann Martinot
33076 Bordeaux Cedex, France*

3) *Katedra Technologii Chemicznej, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu,
ul. Komandorska 118/120 53-345 Wrocław, Polska*

4) *Katedra Chemii Organicznej i Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska*

5) *Katedra Chemii Bioorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska*

6) *Department Pharmazie, Ludwig-Maximilians-Universität München, Butenandtstraße 5 - 13
D-81377 Munich, Germany*

Projektowanie zarówno inhibitorów jak i sond molekularnych bazuje na wiedzy na temat charakteru i sposobu oddziaływania międzymolekularnego. Do oceny tego oddziaływania stosować można zarówno metody eksperymentalne jak i metody chemii obliczeniowej. Techniki te zastosowane zostały do zaprojektowania, a także oceny sposobu oddziaływania inhibitorów metaloenzymów oraz sond molekularnych rozpoznających powierzchnie białek takich jak ludzka anhidraza węglanowa II (HCAII) czy cyklofilina A.

Sondy molekularne zaprojektowane zostały w oparciu o oligoaromatyczne foldamery chinolinowe. Metodologia syntezy tych foldamerów z wykorzystaniem mikrofalowo wspomaganą syntezę na podłożu stałym pozwala uzyskiwać średniej wielkości molekuly (1-5 KDa), o przewidywalnej, funkcjonalizowanej i dobrze zdefiniowanej strukturze helisy.[1]

Inhibitory metaloenzymów, a w szczególności wybranego jako modelowej tyrozynazy, zaprojektowane zostały w oparciu o szkielet tiosemikarbazonowy. Stanowią one wszechstronną klasę ligandów. Posiadają liczne właściwości farmakologiczne i biologiczne, które czynią je skutecznymi środkami przeciwmalarycznymi, przeciwdrobnoustrojowymi i przeciwnowotworowymi. Jak wykazano w naszych wcześniej opublikowanych wynikach, seria tiosemikarbazonów, zwłaszcza tych pochodzących z benzaldehydu i acetofenonu, znacząco zmniejsza właściwości utleniające tyrozynazy [2-4.]

Oceny oddziaływania dokonano z wykorzystaniem technik spektroskopowych, takich jak spektroskopia dichroizmu kołowego, czy też spektrometria NMR, a także technik modelowania molekularnego, a w szczególności dokowania molekularnego.

1. Guichard G, Huc I, Chem. Commun. 2011, 47, 5933.
2. K. Hałdys, W. Goldman, M. Jewgiński, E. Wolińska, N. Anger, J. Rossowska, R. Latajka, Bioorg. Chem. 2018, 81, 577-586
3. [2] K. Hałdys, W. Goldman, M. Jewgiński, E. Wolińska, N. Anger-Góra, J. Rossowska, R. Latajka, Bioorg. Chem. 2020, 94, article no 103419
4. [3] K. Hałdys, W. Goldman, N. Anger, J. Rossowska, R. Latajka, Pharmaceuticals 2021, 14, article no 14



Izotermiczna kalorymetria miareczkowa jako narzędzie do badania oddziaływań związków małocząsteczkowych oraz białek: aspekty teoretyczne i praktyczne

Dariusz Wyrzykowski

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-395 Gdańsk.

dariusz.wyrzykowski@ug.edu.pl

Zdecydowanej większości przemian fizycznych, chemicznych czy biologicznych towarzyszy uwalnianie bądź absorpcja energii na sposób ciepła. Z tego powodu ciepło stanowi uniwersalny wskaźnik różnego rodzaju przemian.

Tematem wykładu jest technika izotermicznego miareczkowania kalorymetrycznego (ang. *Isothermal Titration Calorimetry*, oznaczana skrótem ITC) powszechnie wykorzystywana w badaniach oddziaływań związków w roztworach. ITC umożliwia pomiar efektów energetycznych procesów zachodzących w warunkach izotermiczno-izobarycznych podczas miareczkowania. Z tego względu miareczkowanie kalorymetryczne stanowi uzupełnienie lub alternatywę wobec innych metod analitycznych (np. miareczkowania potencjometrycznego, konduktometrycznego, spektroskopowego itp.), które opierają się na rejestracji zmian innych własności analizowanych układów w celu monitorowania przebiegu reakcji.

Odpowiednio zaplanowany i przeprowadzony eksperyment kalorymetryczny umożliwia uzyskanie bezpośrednich informacji dotyczących stechiometrii powstających kompleksów (n), liczby miejsc w makromolekule zdolnych do wiązania substratu (liganda), stałych trwałości (K) oraz o efekcie energetycznym badanej reakcji (ΔH). Następnie, korzystając z podstawowych zależności termodynamicznych, można obliczyć pozostałe funkcje stanu, takie jak ΔG i $T\Delta S$. W efekcie pozwala to na szczegółowy opis badanego procesu na poziomie molekularnym. Parametry reakcji obliczone na podstawie danych ITC to tzw. parametry warunkowe, których wartość zależy od warunków w jakich prowadzony był pomiar. Szczególnie istotny wpływ na wynik pomiaru ma pH środowiska reakcji oraz rodzaj substancji użytej do przygotowania roztworu buforowego.

W prezentowanym komunikacie omówione zostaną wybrane aspekty teoretyczne i praktyczne związane z możliwością zastosowania techniki ITC do badania równowag ustalających się w roztworach zawierających jony metali i ich kompleksy, ligandy małocząsteczkowe (takie jak surfaktanty, ciecze jonowe, cyklodekstryny, peptydy) oraz białka [1-8].

1. O. Grabowska i in., *J. Mol. Liq.* 2025, 428, 127543
2. M. Kapica i in., *Molecules* 2025, 30, 1589
3. O. Grabowska i in., *Int. J. Biol. Macromol.* 2024, 266, 131134
4. O. Grabowska i in., *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2024, 266, 131134
5. O. Grabowska i in., *Int. J. Biol. Macromol.* 2023, 253, 127875
6. M.M. Kogut i in., *J. Mol. Liq.* 2022, 364, 119978
7. J. Brzeski i in., *J. Phys. Chem. B* 2022, 126, 6911
8. D. Wyrzykowski i in., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, 111 1829

Biosurfaktanty: naturalni sojusznicy w walce z patogenami i nowotworami – mechanizmy działania i potencjalne zastosowania terapeutyczne

Tomasz Janek¹, Kinga Hyla¹, Dominika Jama¹, Maciej Szwechłowicz¹,
Lígia Rodrigues², Zbigniew Lazar¹

¹Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Chelmońskiego 37, 51-630 Wrocław, Polska

²Centre of Biological Engineering, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal

Biosurfaktanty to naturalne związki powierzchniowo czynne syntetyzowane przez mikroorganizmy, takie jak bakterie, grzyby i drożdże. W ostatnich latach zyskały znaczące zainteresowanie jako potencjalne środki terapeutyczne, co wynika z ich wysokiej biodegradowalności, niskiej toksyczności oraz stabilności w szerokim zakresie warunków środowiskowych [1]. Ich mechanizm działania obejmuje m.in. destabilizację błon komórkowych patogenów oraz zakłócanie struktury biofilmów. Szczególnie obiecujące są cykliczne lipopeptydy o silnym działaniu antyadhezyjnym, które, jak wykazano, mogą redukować adhezję bakterii i drożdży do powierzchni biomateriałów nawet o 99%, a także skutecznie rozpraszać istniejące biofilmy [2]. Co więcej, ich skuteczność może być dodatkowo zwiększona w obecności jonów metali dwuwartościowych, zwłaszcza Cu(II) i Zn(II). Kompleksy te wykazują silniejsze działanie wobec szczepów opornych na antybiotyki, co wiąże się z intensyfikacją destabilizacji błon komórkowych oraz zmianami konformacyjnymi w strukturze biosurfaktantu, prowadzącymi do tworzenia większych agregatów micelarnych [3]. Dodatkowo, koniugaty biosurfaktantów z enzymami, takimi jak lipazy, umożliwiają efektywną degradację pozakomórkowej matrycy biofilmów. Takie połączenie wzmacnia penetrację związków aktywnych oraz zwiększa skuteczność działania terapeutycznego, zwłaszcza w środowiskach chronionych przez struktury biofilmu.

W kontekście działania przeciwnowotworowego biosurfaktanty, takie jak glikolipidy i lipopeptydy, wykazują zdolność hamowania proliferacji komórek nowotworowych oraz indukcji apoptozy, między innymi poprzez generowanie reaktywnych form tlenu, zaburzenia potencjału błony mitochondrialnej oraz aktywację szlaków sygnałowych odpowiedzialnych za śmierć komórki. Istotnym przykładem jest pseudofaktyna II, która wykazuje cytotoksyczne działanie wobec komórek czerniaka A375, przy jednoczesnej niewielkiej toksyczności względem prawidłowych ludzkich fibroblastów skórnych (NHDF), co potwierdza jej potencjał jako selektywnego czynnika terapeutycznego [4].

W świetle najnowszych badań biosurfaktanty jawią się jako obiecujące i nowatorskie narzędzie terapeutyczne w leczeniu zarówno infekcji, jak i nowotworów. Ich unikalne właściwości biochemiczne oraz mechanizmy działania wskazują na duży potencjał w zwalczaniu chorób, które stanowią poważne wyzwanie dla współczesnej medycyny. Niemniej jednak, aby w pełni wykorzystać ich możliwości, niezbędne są dalsze, wszechstronne badania przedkliniczne oraz kliniczne, które pozwolą dokładnie ocenić ich bezpieczeństwo, farmakokinetykę oraz skuteczność działania.

1. P. Biniarz, M. Łukaszewicz, T. Janek. *Critical Reviews in Biotechnology* 2017, 37(3), 393–410.
2. T. Janek, M. Łukaszewicz, A. Krasowska. *BMC Microbiology* 2012, 12, 24.
3. T. Janek, L. R. Rodrigues, E. J. Gudiña, Ż. Czyżnikowska. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2016, 498-506.
4. T. Janek, A. Krasowska, A. Radwańska, M. Łukaszewicz. *PLoS One*, 2013, 8(3), e57991.

Od peptydów modelowych do fragmentów transporterów jonów Mn(II) - wgląd w chemię koordynacyjną Mn(II), Fe(II) i Zn(II)

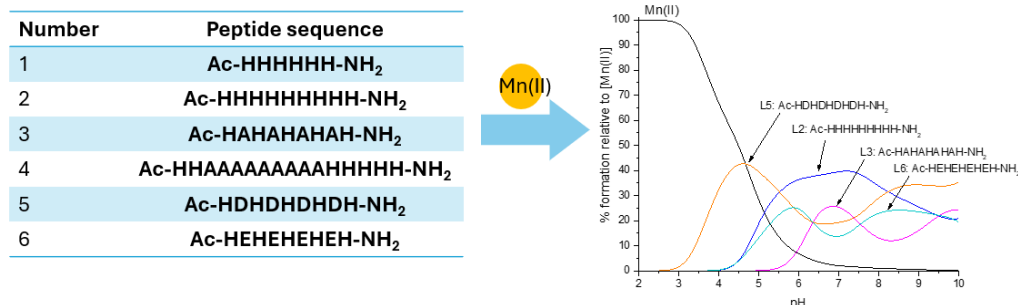
Małgorzata Ostrowska,¹⁾ Karolina Pawlik,¹⁾ Massimiliano Peana,²⁾ Elżbieta Gumienna-Kontecka¹⁾

¹⁾Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Polska.

²⁾ Department of Chemistry and Pharmacy, University of Sassari, Via Vienna 2, 07100, Sassari, Italy
malgorzata.ostrowska3@uwr.edu.pl

W ostatnich latach, coraz więcej doniesień wskazuje, że mikroorganizmy, obok jonów Fe(II) i Zn(II), wykorzystują Mn(II) jako kluczowy mikroelement w celu przeciwdziałania stresowi oksydacyjnemu wywoływanemu przez gospodarza [1, 2]. Podczas infekcji gospodarz i patogeny konkurują o Mn(II), a inaktywacja mechanizmów odpowiedzialnych za transport manganu osłabia zdolność wielu gatunków do skutecznego wywoływania chorób u gospodarzy [3, 4, 5]. Główne ograniczenia w zrozumieniu homeostazy manganu z perspektywy chemika bionieorganicznego wynikają z bardzo niewielkiej liczby publikacji dotyczących koordynacji, struktury, stabilności i mechanizmu działania kompleksów Mn(II) z peptydami.

W naszych badaniach wybraliśmy modelowe ligandy Mn(II) oparte na sekwencjach polihistydylowych oraz ich pochodne zawierające alaninę, kwas asparaginowy i glutaminowy (Rys. 1) [6], jak również fragmenty nieustrukturyzowanych regionów białek wiążących Mn(II). Do charakterystyki form kompleksowych tworzonych pomiędzy wybranymi fragmentami peptydowymi a jonami Mn(II), Fe(II) i Zn(II) zastosowaliśmy szereg metod fizykochemicznych, takich jak potencjometria, spektrometria mas, NMR, EPR oraz spektroskopia CD. Uzyskane wyniki mogą dostarczyć cennych informacji na temat słabo poznanej termodynamiki i chemii koordynacyjnej jonów Mn(II) z udziałem białek zaangażowanych w utrzymywanie prawidłowej homeostazy manganu na styku patogen-gospodarz.



Rys. 1. Wykres kompetycyjny przedstawiający konkurencję wybranych ligandów peptydowych o jony Mn(II) w roztworze.

Podziękowanie: Podziękowanie dla Narodowego Centrum Nauki (UMO-2021/43/D/ST4/01231) za wsparcie finansowe.

1. E. F. Bosma, M. H. Rau, L. A. Gijtenbeek, S. Siedler, FEMS Microbiology Reviews, 2021,45, 1-16.
2. L. J. Juttukonda, E. P. Skaar, Molecular Microbiology, 2015, 97, 2, 216–22.
3. J. P. Lisher, D. P. Gierdoc, Frontiers in Cellular and Infection Microbiology, 2013, 3, 91, 1-15.
4. B. Orzeł, A. Pelucelli, M. Ostrowska, S. Potocki, H. Kozłowski, M. Peana, E. Gumienna-Kontecka, Inorganic Chemistry, 2023, 62, 18607-18624.
5. B. Orzeł Bartosz, M. Ostrowska, S. Potocki, M. Zoroddu, H. Kozłowski, M. Peana, E. Gumienna-Kontecka, Inorganic Chemistry, 2025, 64, 10, 5038–5052.
6. M. Ostrowska, K. Pawlik, E. Gumienna-Kontecka, Inorganic Chemistry, 2025, 64, 11, 5472–5486.

Potencjał zastosowań medycznych materiałów na bazie biopolimerów modyfikowanych kwasami fenolowymi

Beata Kaczmarek-Szczepańska¹, Lidia Zasada¹, Marta Michalska-Sionkowska², Maria Swiontek Brzezinska², Krzysztof Łukowicz³, Konrad Kleszczyński⁴

¹ *Laboratorium Funkcjonalnych Materiałów Polimerowych, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu*

² *Katedra Mikrobiologii Środowiskowej i Biotechnologii, Wydział Nauk Biologicznych i Weterynaryjnych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu*

³ *Zakład Neuroendokrynologii Doświadczalnej, Pracownia Immunoendokrynologii, Instytut Farmakologii im. Jerzego Maja, Polska Akademia Nauk*

⁴ *Department of Dermatology, University of Münster, Germany*

Biopolimery to naturalne lub wytwarzane biologicznie polimery, które dzięki swojej biodegradowalności i biokompatybilności znajdują szerokie zastosowanie w medycynie, farmacji, rolnictwie oraz przemyśle opakowaniowym. Choć mogą być wykorzystywane do wytwarzania materiałów o potencjalnym zastosowaniu medycznym, często wymagają modyfikacji ze względu na ograniczone właściwości fizykochemiczne. Kwasy fenolowe to naturalne związki organiczne, które coraz częściej wykorzystywane są jako skuteczne i bezpieczne środki sieciujące w modyfikacji biopolimerów. Dzięki zdolności do tworzenia wiązań wodorowych oraz właściwościom przeciwutleniającym i przeciwzapalnym, pełnią rolę bioaktywnych modyfikatorów, poprawiających zarówno właściwości fizykochemiczne, jak i biofunkcjonalność materiałów polimerowych¹. Tak zmodyfikowane biomateriały wykazują nie tylko lepsze właściwości strukturalne, ale także zdolność do wspomagania regeneracji tkanek, kontrolowanego uwalniania substancji czynnych oraz modulowania odpowiedzi immunologicznej. Dodatkową zaletą tych materiałów jest możliwość precyzyjnego kształtowania ich struktury, porowatości, stopnia sieciowania oraz właściwości mechanicznych, co umożliwia projektowanie funkcjonalnych systemów dostosowanych do konkretnych zastosowań klinicznych.

Szczególnie interesujące z punktu widzenia zastosowań medycznych są: kwas taninowy, kwas ferulowy, kwas kawowy oraz kwas galusowy. Badania wykazały, że ich wprowadzenie do matryc polimerowych nadaje materiałom właściwości antyoksydacyjne i antybakteryjne, co jest istotne m.in. w leczeniu ran czy regeneracji skóry. Materiały na bazie biopolimerów mogą być dodatkowo wzbogacane innymi substancjami aktywnymi, takimi jak ekstrakt z aloesu², melatonina³ czy bioszkło⁴. Dzięki temu możliwe jest precyzyjne dopasowanie właściwości materiału do konkretnego zastosowania, tak aby jak najlepiej pełnił swoje wielofunkcyjne zadania.

Podziękowanie: Badania nad materiałami biopolimerowymi zostały sfinansowane w ramach projektu Uniwersytet Mikołaja Kopernika (Toruń, Polska) w celu utrzymania potencjału badawczego oraz w ramach konkursu Inicjatywy Doskonałości Uniwersytetu Badawczego dla grup naukowych — BIOdegradable PACKaging materials research group (4101.00000085).

1. R. Ordoñez et al., *Compr Rev Food Sci Food Saf* 2022, 21, 3910
2. B. Kaczmarek-Szczepańska, et al., *ACS Appl Mater Interfaces* 2025, 17, 15196
3. B. Kaczmarek-Szczepańska, et al., *Antioxidants* 2022, 11, 570
4. B. Kaczmarek et al., *IET Nanobiotech* 2020, 14, 830

Nanoklastery srebra na matrycy zawierającej G-kwadrupleks do oceny zmian stężenia potasu w środowisku komórkowym

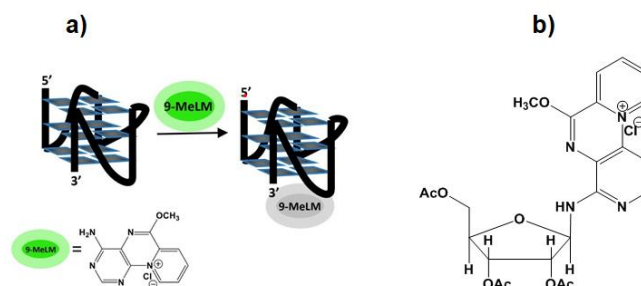
Patrycja Filipczuk¹, Agnieszka Fedoruk-Wyszomirska², Anna Dembska¹

¹*Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań. aniojka@amu.edu.pl*

²*Instytut Genetyki Człowieka PAN, Strzeszyńska 32, 60-479 Poznań*

Zaburzenia gospodarki potasowej występują w wielu sytuacjach klinicznych; niejednokrotnie spowodowane mogą być działaniem leków np. moczopędnych. Istotne jest zatem stworzenie narzędzia bioanalitycznego, które pozwoliłoby w łatwy sposób dokonać analizy pracy pompy sodowo-potasowej w środowisku komórkowym. Ponadto, selektywne oznaczenie pozakomórkowego stężenia jonów potasu stanowi wyzwanie ze względu na obecność dużego nadmiaru jonów sodu w warunkach fizjologicznych. Wiele grup badawczych prowadzi badania wykorzystujące G-kwadrupleksy DNA (G4) jako element receptorowy w biosensorach oraz sondach oligonukleotydowych do detekcji jonów potasu. W tym wypadku wykorzystuje się fakt, iż czteroniciowa struktura G4 zbudowana z G-tetrad jest stabilizowana przez wiązania wodorowe Hoogstena i dodatkowo przez kation metalu (tu: największe powinowactwo wykazują jony potasu).

Zaproponowane przez nas rozwiązanie to sonda oligonukleotydowa, składająca się z dwóch domen – jednej wrażliwej na obecność jonów potasu (G4) a drugiej odpowiedzialnej za sygnał analityczny, dzięki możliwości utworzenia fluoryzujących nanoklastarów srebra na fragmencie bogatym w zasady cytozynowe (Fig. 1a). [1]



Rys. 1. Sposób działania sondy 9-metoksyluminaryny z G4 (a) oraz struktura badanej nukleozydowej pochodnej (b).

W niniejszym komunikacie przedstawione zostaną wyniki prac nad udoskonaleniem właściwości fluorescencyjnych wybranych nanoklastarów srebra opartych na niciach DNA zawierających ciąg cytozyn (C12) poprzez zmianę położenia fragmentu C12 względem fragmentu G4. W pierwszym etapie badań dokonaliśmy oceny stabilności oraz właściwości fizykochemicznych otrzymanych sond przy użyciu technik spektroskopowych. Do wybranej sondy oligonukleotydowej dołączyliśmy kotwicę cholesterolową i dokonaliśmy oceny jej przydatności do pomiarów w środowisku komórkowym. Przeprowadziliśmy pomiar cytotoksyczności sondy bez/z kotwicą cholesterolową (test MTT) oraz jej wpływu na proliferację komórek HeLa w czasie rzeczywistym (analiza z wykorzystaniem systemu xCELLigence). [2]

Podziękowanie: Autorzy dziękują za możliwość wykonania eksperymentów na liniach komórkowych w Pracowni Analiz Struktur Subkomórkowych IBCh PAN, w Poznaniu. Patrycja Filipczuk dziękuje IDUB UAM za wsparcie finansowe projektu 054/13/SNŚ/0027.

1. P. Filipczuk, A. Świtalska, J. Kosman, G. Nowaczyk, A. Dembska, *Chemosensors* 2021, 9, 349.

2. P. Filipczuk, A. Fedoruk-Wyszomirska, J. Nowak-Karnowska, Z. Pietralik-Molińska, E. Banachowicz, M. Kozak, A. Dembska, *Int. J. Mol. Sci.* 2025, 26, 4914.

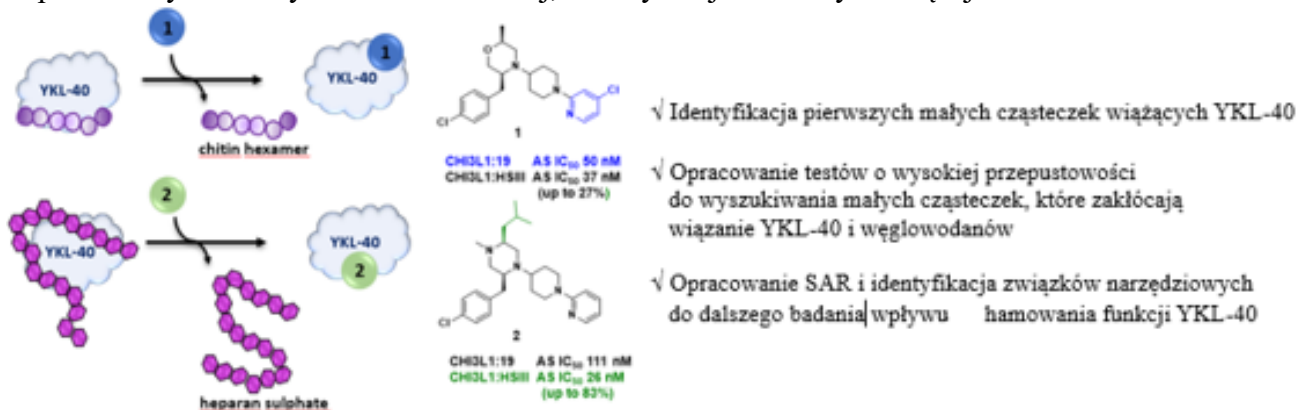
**Pierwszy w klasie małowcząsteczkowy modulator YKL-40
jako potencjalny lek na choroby o podłożu zapalnym,
zwłóknieniowym i nowotworowym**

Wojciech Czestkowski, Łukasz Krzemiński, Elżbieta Pluta, Robert Koralewski, Sylwia Olejniczak, Marzena Mazur, Michał Kowalski, Katarzyna Lisiecka, Katarzyna Piwowar, Diana Papiernik, Tomasz Rejczak, Jacek Olczak, Zbigniew Zasłona, Adam Gołębiowski, Katarzyna Drzewicka, Agnieszka Bartoszewicz

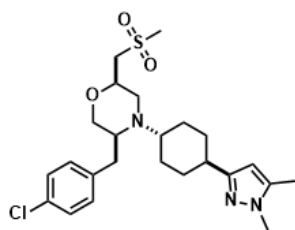
Molecule SA, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland.

w.czestkowski@molecule.com

Chitynaza CHI3L1 (ang. Chitinase-3-like-1), znana również jako YKL-40, jest glikoproteiną związaną ze stanem zapalnym, zwłóknieniem oraz rakiem. W niniejszych studiach zbadano interakcje CHI3L1 z różnymi oligosacharydami przy użyciu mikroskalowej termoforezy (MST) i AlphaScreen (AS). Badania te pokierowały rozwojem wysokoprzepustowych testów przesiewowych w celu oceny interferencji małych cząsteczek w wiązaniu między CHI3L1 a biotynylowanymi małymi cząsteczkami lub sondami na bazie siarczanu heparyny. Małe cząsteczki wiążące YKL-40 zostały zidentyfikowane w naszej bibliotece inhibitorów chitotriozydazy za pomocą MST i potwierdzone za pomocą krystalografii rentgenowskiej. Na podstawie struktur ko-kryształów związków potencjalnie wiążących do CHI3L1 zaprojektowano sondy małych cząsteczek do testu AS. Optymalizacja struktur doprowadziła do wyłonienia związków 1 i 2 o nanomolowych aktywnościach i właściwościach lekoopodobnych. Dodatkowo opracowano ortogonalny test AS wykorzystujący biotynylowany siarczan heparyny jako sondę. Powinowactwo związków wykazało istotną korelację w obu testach. Te narzędzia przesiewowe wraz ze związkami, oferując nowe możliwości badania roli CHI3L1 doprowadziły do odkrycia zaawansowanej, selektywnej struktury wiodącej OAT-3912.



Rys. 1. Schemat ideowy studiów przesiewowych



Rys. 2. Struktura wiodącego związku OAT-3912

1. Czestkowski W. et al.; Patent EP 4269400
2. Krzemiński L. et al.; Patent US 2023/0278996
3. Czestkowski W. et al.; J. Med. Chem. (2024), 67, 5, 3959–3985

Systemy Organ-on-a-Chip - miniaturowy świat hodowli komórkowychElżbieta Jastrzębska*Wydział Chemiczny Politechnika Warszawska***S04
K04**

W ostatnich latach systemy Organ-on-a-Chip stały się narzędziem coraz częściej wykorzystywanym w biotechnologii. Rozwiązania tego typu umożliwiają naśladowanie funkcji wybranej tkanki czy organu w miniaturowych systemach przepływowych. Dzięki zapewnieniu warunków przepływowych oraz trójwymiarowej i złożonej hodowli komórek mikrośrodowisko to jest bardziej zbliżone do warunków *in vivo*, niż klasyczna hodowla komórkowa. Tym samym, odpowiedź komórek na działanie czynników zewnętrznych (np. związków biologicznie czynnych, stymulacji zewnętrznych) powinna bardziej odpowiadać warunkom klinicznym.

Proponowane przez nas podejścia hodowli komórek w systemach typu Organ-on-a-Chip to zastosowanie hodowli trójwymiarowej w formie wielowarstwy komórkowej, agregatów, organoidów, a także hodowli w hydrożelach. Potwierdzono możliwość wytworzenia systemów typu Heart-on-a-Chip, a także różnego typu modeli unaczynionych nowotworów np. piersi, jajnika. W opracowanych systemach testowano skuteczność wybranych terapii, a także modelowano warunki chorobowe (np. niedotlenienie, endometriozę). Zaprezentowane zostaną najnowsze trendy w dziedzinie systemów Organ-on-a-Chip oraz najnowsze badania zespołu.



Zastosowanie nanocząstek magnetycznych stabilizowanych poliaminami w terapii fototermicznej

Dominika Kozon-Markiewicz^a, Martyna Skrzypek^a, Marcin Drozd^{a,b}, Julita Pachla^c, Dominik Jańczewski^c, Artur Dybko^a, Ilona Grabowska-Jadach^a.

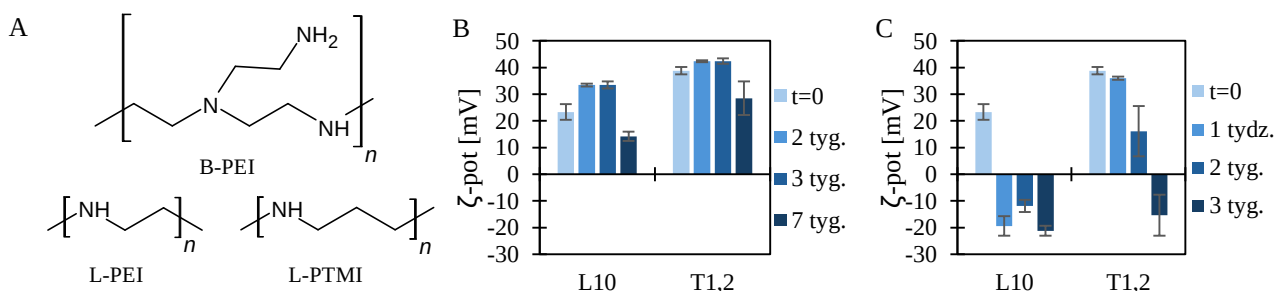
^a Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska;

^b Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii CEZAMAT, Politechnika Warszawska;

^c Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
dominika.markiewicz@pw.edu.pl

W związku z narastającym problemem chorób nowotworowych prowadzone są badania nad rozwojem nowych terapii przeciwnowotworowych. Jedną z nich jest terapia fototermiczna, czyli terapia wykorzystująca większą wrażliwość komórek nowotworowych na podwyższoną temperaturę w porównaniu z komórkami prawidłowymi. W tej terapii jako czynnik fotoaktywny stosowane są najczęściej nanomateriały zdolne do konwersji energii promieniowania elektromagnetycznego w energię cieplną. Wśród nich szczególne miejsce zajmują nanocząstki magnetyczne, które dzięki właściwościom magnetycznym mogą być kierowane w sposób selektywny do miejsc zmienionych chorobowo.¹ Nanocząstki magnetyczne nie są jednak idealne. Mogą ulegać utlenieniu, tracąc właściwości magnetyczne, a także wykazują tendencję do agregacji w zawiesinie. Powstawanie agregatów może prowadzić do ograniczenia ich wnikania do komórek co może obniżać skuteczność terapii. Celem przeprowadzonych badań było zwiększenie stabilności nanocząstek magnetycznych poprzez modyfikację ich powierzchni za pomocą różnych poliamin oraz ocena możliwości ich zastosowania w terapii fototermicznej.

Nanocząstki magnetyczne Fe₃O₄ z powłoką ze złota modyfikowano na drodze fizycznej adsorpcji pięcioma różnymi poliaminami, różniącymi się strukturą (Rys. 1 A) oraz masą molową. Do modyfikacji wybrano: liniowe polietylenoiminy (L-PEI) o masach molowych 10 kDa (L10 na Rys. 1. B i C) i 4 kDa, liniową politrimetylenoiminę (L-PTMI) o masie molowej 1.2 kDa (T1.2 na Rys. 1. B i C) oraz rozgałęzione polietylenoiminy (B-PEI) o masach molowych 10 kDa i 0,6 kDa.



Rys. 1. A) Wzory strukturalne poliamin wykorzystanych do modyfikacji nanocząstek magnetycznych. B, C) Zmiana potencjału zeta nanocząstek przechowywanych w formie stężonej przez 7 tygodni (B) oraz przechowywanych w formie rozcieńczonej przez 3 tygodnie (C).

Otrzymane nanocząstki wykazały dobrą zdolność do konwersji energii promieniowania w ciepło. Stabilność zawiesin nanocząstek oceniono poprzez pomiar średnicy hydrodynamicznej oraz potencjału zeta zawiesin nanocząstek przechowywanych w formie stężonej oraz rozcieńczonej. Wyniki wskazują na wyższą stabilność nanocząstek przechowywanych w formie stężonej (Rys. 1. B, C). W dalszej części badań określono cytotoksyczność wybranych nanocząstek względem komórek prawidłowych płuc (linia komórkowa MRC-5) oraz komórek nowotworowych płuc (linia komórkowa A549) z wykorzystaniem testu MTT. Dodatkowo oceniono ich potencjał, stosując jako czynnik fotoaktywny, w procedurze terapii fototermicznej.

Badania nad terapią fototermiczną prowadzoną z wykorzystaniem funkcjonalizowanych nanocząstek w warunkach *in vitro*: model 2D kontra 3D

Julia Husiatyńska¹, Julia Kulczyńska², Jan Górniaszek¹, Agnieszka Kyzioł²,
Mariusz Pietrzak¹, Artur Dybko¹, Ilona Grabowska-Jadach¹

¹Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Biotechnologii Medycznej,
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa,

²Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemiczny, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
ilona.jadach@pw.edu.pl

Terapia fototermiczna (ang. *photothermal therapy*, PTT) to celowana metoda leczenia nowotworów, która wykorzystuje promieniowanie elektromagnetyczne oraz substancje zdolne do przekształcenia zaabsorbowanego promieniowania w ciepło – tzw. czynniki fotoaktywne. Po wprowadzeniu czynników fotoaktywnych w okolicę zmiany nowotworowej i aktywacji odpowiednim promieniowaniem, dochodzi do lokalnego wzrostu temperatury, który indukuje apoptozę komórek.[1] Obecnie prowadzone badania koncentrują się na możliwości zastosowania nanocząstek (ang. *nanoparticles*, NPs) jako czynników fotoaktywnych, ze względu na ich unikalne właściwości fizykochemiczne i mechaniczne, wynikające z niewielkich rozmiarów oraz dużej powierzchni właściwej.[2]

Większość obecnie prowadzonych badań *in vitro* oceniających skuteczność PTT prowadzona jest z użyciem dwuwymiarowych (2D) hodowli komórkowych. Hodowle te charakteryzują się tworzeniem monowarstwy komórek na płaskiej powierzchni, co zapewnia komórkom jednakowy dostęp do tlenu i składników odżywczych. Nie odzwierciedlają one jednak złożonego mikrośrodowiska nowotworu. Alternatywę stanowią trójwymiarowe (3D) modele hodowli komórkowych, w których gradienty składników odżywczych i tlenu są bardziej zbliżone do warunków panujących w tkance nowotworowej [3].

Celem przeprowadzono badania była ocena skuteczności PTT prowadzonej z wykorzystaniem dwóch typów NPs: nanogwiazdek złota (AuNSs) oraz nanocząstek magnetycznych pokrytych złotem i funkcjonalizowanych nukleoliną (Fe₃O₄:Au, w stosunku 1:3). Badanie aktywności biologicznej NPs przeprowadzono na dwóch liniach komórkowych skóry: prawidłowej (HaCaT) oraz nowotworowej (A375). Cytotoksyczność oceniano za pomocą testu MTT po 24 i 48 godzinach inkubacji z roztworami NPs. Oceniono również zdolność konwersji energii przez NPs, mierząc zmianę temperatury roztworów NPs po naświetlaniu laserem o długości fali stosowanej w procedurze PTT. Na podstawie uzyskanych wyników wytypowano optymalne stężenia NPs, które następnie zastosowano do oceny skuteczności terapii. Ostatnim etapem badań było porównanie skuteczności PTT w modelach 2D oraz 3D, przy czym jako model 3D wykorzystano sferoidy – sferyczne agregaty komórkowe.

Wyniki badań wykazały, że testowane NPs efektywnie konwertują zaabsorbowaną energię i po fotoaktywacji znacząco zmniejszają żywotność komórek nowotworowych. Ponadto stwierdzono, że żywotność komórek nowotworowych po procedurze PTT ulega zmniejszeniu w większym stopniu niż komórek prawidłowych. Odkrycia te potwierdzają potencjalną przydatność obu typów NPs jako selektywnych czynników fotoaktywnych w terapii fototermicznej.

1. X. Deng, Z. Shao, Y. Zhao, *Advanced Science* 2021, 8, 2002504.
2. K. Qi, B. Sun, S-Y. Liu, M. Zhang, *Biomedicine & Pharmacotherapy* 2023, 165, 115070.
3. S. Ballav, A.J. Deshmukh, S. Siddiqui, J. Aich, S. Basu. *Two-Dimensional and Three Dimensional Cell Culture and Their Applications. Cell Culture - Advanced Technology and Applications in Medical and Life Sciences*, 2022.

Cholesterylowa pochodna β -cyklodekstryny jako nośnik doksorubicyny

Paweł Misiak¹, Bartosz Maliszewski^{1,2}, Beata Skonieczna³, Alexander Pastuszyński⁴, Katarzyna Niemirowicz-Laskowska³, Halina Car², Anna Ignaczak⁴, Agnieszka Z. Wilczewska¹

¹*Zakład Polimerów i Syntezy Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku,
ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok*

²*Szkoła Doktorska Uniwersytetu w Białymstoku, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok*

³*Zakład Farmakologii Doświadczalnej, Wydział Nauk o Zdrowiu, Uniwersytet Medyczny w Białymstoku,
ul. Szpitalna 37, 15-295 Białystok*

⁴*Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź
p.misiak@uwb.edu.pl*

Rak piersi jest obecnie najczęściej diagnozowanym nowotworem na świecie i główną przyczyną zgonów wśród kobiet. Pomimo licznych publikacji i postępów w terapii, problem oporności komórek nowotworowych na leki oraz ograniczenia farmakokinetyczne utrudniają skuteczne leczenie.¹ Doksorubicyna (DOX) jest jednym z najczęściej stosowanych leków w terapii raka piersi. DOX działa poprzez interkalację z DNA i hamowanie enzymu topoizomerazy II, co prowadzi do zahamowania podziału komórek i ich śmierci. Dodatkowo, toksyczność doksorubicyny i jej niespecyficzne działanie na zdrowe komórki prowadzą do licznych działań niepożądanych, co znacząco ogranicza jej stosowanie. Niestety, doksorubicyna jako lek nieswoisty (z ang. non-specific drug) powoduje liczne działania niepożądane. Do najczęstszych należą hamowanie replikacji DNA w komórkach fizjologicznych oraz kardiotoxyczność, która ogranicza możliwość stosowania wysokich dawek.² Z tego względu niezbędne jest zastosowanie nośnika, który zwiększy specyficzność oddziaływania na komórki nowotworowe oraz umożliwi ominięcie mechanizmów lekooporności.

Zostaną przedstawione badania kompleksowania doksorubicyny z cholesterylową pochodną β -cyklodekstryny (CD21chol).³ Cholesterol, ze względu na swoje powinowactwo do błon biologicznych, stanowi atrakcyjny element modyfikujący cyklodekstrynę. Jest on podstawowym składnikiem błon komórkowych ssaków, wpływającym na ich integralność, sztywność i przepuszczalność oraz uczestniczy w tworzeniu mikrostruktur błon.⁴ Stechiometrię kompleksów określono metodami spektroskopii UV-Vis i spektrofotometrii, a dodatkowo wykonano obliczenia chemii komputerowej oraz wstępne testy biologiczne. Kompleks CD21chol:DOX cechuje się wysoką biokompatybilnością i powinowactwem do błon komórkowych. Zaobserwowano wyraźną aktywność przeciwnowotworową *in vitro* wobec badanych linii komórkowych (MCF-7, HeLa oraz SKOV-3) po 24 godzinach inkubacji. Wykazano, że układ CD21chol:DOX obniża żywotność komórek nowotworowych, ogranicza ich proliferację oraz indukuje apoptozę poprzez uszkodzenie błony komórkowej.

Podziękowanie: Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, grant Preludium 19 nr 2020/37/N/ST5/02140. Analizy wykonano w Centrum Syntezy i Analizy BioNanoTechno Uniwersytetu w Białymstoku. Wyposażenie Centrum zakupiono z funduszy Unii Europejskiej na lata 2007-2013; projekt POPW.01.03.00-20-034/09-00 oraz POPW.01.03.00-20-004/11.

1. H. Sung, J. Ferlay, R. L. Siegel, M. Laversanne, et al. CA Cancer J. Clin. 2021 71(3), 209-249.
2. M. Gonçalves, S. Mignani, J. Rodrigues, H. Tomás, J. Control. Release 2020, 317, 347-374.
3. Misiak P., Maliszewski B., Pawłowska Z., Ignaczak A., Wilczewska A. Z., J. Mater. Chem. B 2024, 12, 7063-7075.
4. Misiak P., Markiewicz K. H., Szymczuk D., Wilczewska A. Z., Polymers 2020, 12, 2620.

Kompleksy analogów morskich peptydów przeciwdrobnoustrojowych w walce z MRSA

Jakub Gawłowski¹, Mariusz Dziadas¹, Agnieszka Matera-Witkiewicz²,
Daniela Valensin³, Magdalena Rowińska-Żyrek¹

¹Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F, Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-300 Wrocław

²Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu, Wydział Farmacji,
ul. Borowska 211a, 50-556 Wrocław

³Department of Biotechnology, Chemistry and Pharmacy, University of Siena, Via Aldo Moro 2,
53100 Siena, Italy

jakub.gawlowski@uwr.edu.pl

Oporność na antybiotyki stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia publicznego, dlatego peptydy przeciwdrobnoustrojowe (AMPs) zyskują coraz większe zainteresowanie jako obiecująca alternatywa dla tradycyjnych leków [1]. Ich aktywność można znacząco zwiększyć poprzez tworzenie kompleksów z jonami metali dwuwartościowych, takimi jak Cu^{2+} czy Zn^{2+} [2], co potwierdzono m.in. w badaniach nad klawaniną C. Jednak szersze zastosowanie AMPs ogranicza ich niska stabilność w obecności enzymów.

Jedną z obiecujących strategii zwiększania odporności peptydów na degradację enzymatyczną jest enancjomeryczna modyfikacja sekwencji, polegająca na zastąpieniu naturalnych aminokwasów ich lustrzanymi izomerami. Szczególnie innowacyjnym podejściem w tym zakresie jest strategia *retro-inverso*, która łączy enancjomeryczną zamianę z odwróceniem kierunku sekwencji peptydu (Rysunek 1). Takie rozwiązanie umożliwia zachowanie aktywności biologicznej przy jednoczesnym istotnym zwiększeniu stabilności peptydu wobec działania enzymów proteolitycznych.

Natywna klawanina C	VFHLLGKIIHHVGNFVYGFSHVF
D-klawanina C	vfhlhgkiihhvgnfvvygfsfhvf
Retro-inverso klawanina C	fvhsfgyvfngvfhiikgllhfv

Rys.1. Sekwencje analizowanych peptydów.

W niniejszym badaniu scharakteryzowano właściwości koordynacyjne i przeciwdrobnoustrojowe enancjomerycznych analogów klawaniny C, ze szczególnym uwzględnieniem ich stabilności enzymatycznej. Otrzymane związki wykazują silną aktywność wobec szczepów gronkowca złocistego opornego na metycylinę (MRSA) oraz wykazują wysoką odporność na działanie enzymów proteolitycznych.

Podziękowanie: Dziękujemy za wsparcie Narodowego Centrum Nauki (Grant UMO- 2022/47/O/ST4/01865)

1. J. Wątyły, A. Miller, H. Kozłowski, M. Rowińska-Żyrek, J. Inorg. Biochem. **2021**, 217, 111386.

2. Miller, A.; Matera-Witkiewicz, A.; Mikołajczyk, A.; Wieczorek, R.; Rowińska-Żyrek, M. Inorg. Chem. **2021**, 60 (17), 12730–12734.

Nowa strategia przeciwdrobnoustrojowa: glikozydowany tiamfenikol odporny na enzymatyczną inaktywację – badania *in vitro* i *in vivo*

Mariusz Dziadas, Elżbieta Gębarowska, Alicia Dominguez-Martin, Magdalena Rowińska-Żyrek

Antybiotykooporność (AMR) stanowi jedno z największych zagrożeń dla zdrowia publicznego. Jednym z mechanizmów nabytej oporności wobec tiamfenikolu (TAM) – antybiotyku szeroko stosowanego w weterynarii – jest jego unieczynnienie poprzez acetylację katalizowaną przez enzym chloramfenikolowej acetylotransferazy (CAT). Celem niniejszej pracy było opracowanie strategii chemicznej modyfikacji TAM poprzez glikozylację w pozycji 3-OH, co skutecznie uniemożliwia kaskadową reakcję acetylacji CAT i zachowuje aktywność przeciwdrobnoustrojową.

Uzyskany związek, TAM- β -D-glukopiranozyd (TAMG), wykazuje odporność na działanie enzymu CAT zarówno *in vitro* jak i *in vivo*. Co więcej, w badaniach przeprowadzonych na modelu larw *Galleria mellonella* TAMG nie wykazywał toksyczności (100% przeżycia do dawki 100 mg/kg) oraz prowadził do pełnego wyleczenia zakażenia wywołanego przez *Salmonella enterica* ser. Gallinarum. Dodatkowo, działanie terapeutyczne TAMG ulegało wzmocnieniu w obecności egzogennej β -glukozydazy, co potwierdza jego funkcję jako proleku aktywowanego enzymatycznie.

Wyniki pracy wskazują, że glikozydowany tiamfenikol może stanowić skuteczny, bezpieczny i odporny na enzymatyczną inaktywację prolek przeciwdrobnoustrojowy, otwierając nowe perspektywy w leczeniu zakażeń opornych na klasyczne antybiotyki.

Słowa kluczowe: tiamfenikol, oporność bakteryjna, glikozydacja, *Galleria mellonella*, prolek, CAT, weterynaria



Chemia w naukach o zdrowiu – plusy i minusy badań interdyscyplinarnych

Danuta Witkowska

Instytut Nauk o Zdrowiu, Uniwersytet Opolski, ul. Katowicka 68, 45-061 Opole, Polska,

danuta.witkowska@uni.opole.pl

Chemia medyczna integruje wiedzę z zakresu chemii, biologii, farmakologii, medycyny i nauk pokrewnych. W przypadku badań ukierunkowanych na lepsze zrozumienie funkcjonowania ludzkiego organizmu czy poszukiwanie nowych rozwiązań w terapii chorób cywilizacyjnych, kluczowy staje się dialog pomiędzy chemikami, biologami, biotechnologami, a także praktykami — lekarzami, dietetykami czy specjalistami zdrowia publicznego.^{1,2}

W mojej działalności naukowej staram się budować zespoły o komplementarnych kompetencjach — łącząc wiedzę specjalistów z różnych dziedzin w celu wspólnego rozwiązywania złożonych problemów biomedycznych. Wystąpienie przybliży zarówno korzyści, jak i wyzwania wynikające z takiej współpracy, na przykładzie badań prowadzonych w Instytucie Nauk o Zdrowiu Uniwersytetu Opolskiego oraz międzynarodowego projektu **MSCA SE PurHumanDrome: Disrupting purine de novo biosynthesis to fight cancer – from molecules to cells to in vivo studies**, którego Uniwersytet Opolski jest koordynatorem.

Projekt **PurHumanDrome** łączy pięć krajów z różnych kontynentów (Polskę, USA, Australię, Armenię i Włochy) oraz specjalistów reprezentujących różne dziedziny naukowe, w tym chemię organiczną, biotechnologię, nauki o zdrowiu, biologię, bioinformatykę i biochemię. Tak interdyscyplinarna i międzynarodowa współpraca stwarza ogromne możliwości zarówno dla rozwoju naukowców, jak i realizacji ambitnych celów badawczych. Jednocześnie generuje ona wyzwania organizacyjne i komunikacyjne, które rzadko występują w projektach opartych na wąsko wyspecjalizowanych zespołach.

Budowanie mostów między naukowcami, dziedzinami wiedzy i pokoleniami to dla mnie nie tylko metafora, ale codzienna praktyka, która nadaje sens mojej pracy badawczej i roli promotorki, mentorki i koordynatorki.

Podziękowanie: Dziękuję koordynatorkom grup badawczych w INoZ UO (prof. M. Bronkowska, prof. UO B. Ciastek, prof. UO K. Chilicka - Hebel, dr A. Szebesczyk oraz dr M. Jędrzejewska) za przesłanie informacji o głównych tematach badawczych realizowanych przez koordynowane przez nie grupy.

1. I.B.Campbell, S.J.F. Macdonald, P.A. Procopiou, Medicinal chemistry in drug discovery in big pharma: past, present and future. Drug Discov Today. 2018.
2. M.M. Hann, G.M. Keserü Finding the sweet spot: the role of nature and nurture in medicinal chemistry. Nat Rev Drug Discov. 2012.



Peptydy ślinowe bogate w proliny, jako potencjalne źródło nowych antybiotyków

Anna Ślusarczyk¹, Tomasz Janek², Denise Bellotti³, Valentina Borghesani⁴, Joanna Wątył¹

¹Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, Wrocław, Polska

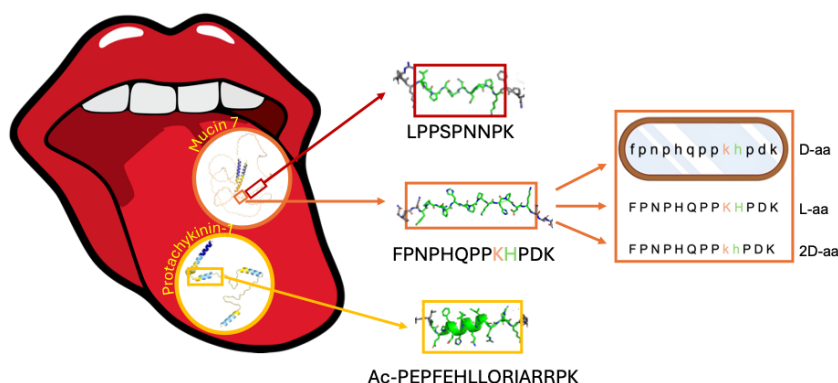
²Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, Polska

³Department of Chemical, Pharmaceutical and Agricultural Sciences, University of Ferrara, Włochy

⁴Department of Chemical, Life and Environmental Sustainability Sciences, University of Parma, Włochy

anna.slusarczyk@uwr.edu.pl

Peptydy ślinowe bogate w reszty proliny wykazują naturalną aktywność przeciwdrobnoustrojową, która dodatkowo jest wzmacniana przez koordynację jonów metali (Cu(II), Zn(II)) [1-2]. Pomimo potencjału terapeutycznego, ich zastosowanie ogranicza podatność na degradację enzymatyczną. W odpowiedzi, nasze badania koncentrują się na projektowaniu peptydomimetyków – strukturalnie zmodyfikowanych analogów, które zachowują lub zwiększają aktywność przeciwdrobnoustrojową oraz wykazują odporność na proteolizę. Peptydy natywne poddano modyfikacji w postaci wymiany enancjomerycznej – poprzez podstawienie wybranych L-aminokwasów ich D-odpowiednikami, co prowadzi do istotnego zwiększenia odporności na proteolizę w warunkach fizjologicznych [3]. W badaniu analizowano stabilność enzymatyczną, właściwości termodynamiczne i koordynacyjne, strukturę oraz aktywność przeciwdrobnoustrojową kompleksów Cu(II) i Zn(II) z peptydami ślinowymi bogatymi w prolinę oraz ich analogami zawierającymi D-aminokwasy (Rys. 1.).



Rys. 1. Fragmenty peptydów pochodzących z białek: mucyny i protachykininy, wraz z ich mimetykami (małe litery oznaczają D-aminokwasy). Regiony podatne na degradację enzymatyczną zostały wyróżnione kolorem.

Fragment protachykininy jako jedyny przyjął uporządkowaną strukturę helisy poliprolilowej typu II, a wyniki badań pokazały, że peptyd LPPSPNNPK, o największej procentowej zawartości prolin w sekwencji wykazuje najsilniejszą aktywność przeciwdrobnoustrojową w obecności jonów Zn(II) (31,25 µg/ml w pH=5.4), co może sugerować ich zdolność do interakcji z błonami komórkowymi bakterii. Wyniki podkreślają znaczenie modyfikacji mimetycznych, potwierdzając ich istotny wpływ na poprawę stabilności enzymatycznej oraz zachowanie aktywności biologicznej peptydów, jako związków o zwiększonym potencjale terapeutycznym.

Podziękowanie: Dziękujemy za wsparcie finansowe Narodowemu Centrum Nauki (UMO-2021/41/B/ST4/02654 (dla J.W.) i NAWA Canaletto BPN/BIT/2024/1/00057/U/00001.

1. D. Łoboda, H. Kozłowski, M. Rowińska-Żyrek, New J. Chem., 2018, 42, 7560.

2. K. Szarszoń, S. Andrä, T. Janek, J. Wątył, Inorg. Chem., 2024, 63, 11616.

3. J. Wątył, A. Miller, H. Kozłowski, M. Rowińska-Żyrek, J. Inorg. Biochem., 2021, 217, 111386.

Fragment ślinowej Mucyny, jego modyfikacje peptydomimetyczne, chemia koordynacyjna z jonami Cu(II) i Zn(II) oraz potencjał biologiczny

Klaudia Szarszoń, Fabio Zobi, Robert Wieczorek, Arian Kola,
Tomasz Janek, Daniela Valensin, Joanna Wątyły

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

klaudia.szarszon@uwr.edu.pl

Ślinowe białko, Mucyna 7, zaangażowane we wrodzoną ochronę immunologiczną organizmu, jest naturalnie hydrolizowane na mniejsze fragmenty peptydowe, z których niektóre wykazują silne działanie przeciwdrobnoustrojowe.¹ Jednakże ich potencjał terapeutyczny jest znacznie ograniczony przez dalszą degradację enzymatyczną. Aby temu zapobiec, natywny fragment pochodzący z Mucyny 7 został zmodyfikowany przy użyciu D-aminokwasów i strategii *retro-inverso* w celu zwiększenia jego stabilności przy jednoczesnym zachowaniu aktywności biologicznej.²

L1: K S H F E L P H Y P G L

L2: k s h f e l p h y p g l

L3: l g p y h p l e f h s k

Rys. 1. Sekwencja aminokwasowa natywnego fragmentu Mucyny 7 (L1) i jego modyfikacji peptydomimetycznych (L2 i L3).

Ze względu na znaczący wpływ jonów metali na modulowanie aktywności peptydów przeciwdrobnoustrojowych³, przeanalizowaliśmy modele koordynacyjne i aktywność biologiczną zarówno natywnego peptydu, jak i modyfikowanych fragmentów Mucyny 7 w obecności jonów Cu(II) i Zn(II). Do scharakteryzowania stabilności termodynamicznej powstałych kompleksów, atomów donorowych oraz struktury peptydów i ich zastosowaliśmy kompleksowy zestaw technik eksperymentalnych i obliczeniowych, w tym miareczkowania potencjometryczne, spektroskopię UV-Vis, EPR, NMR, dichroizm kołowy (CD), spektrometrię mas oraz obliczenia DFT. Wyniki sugerują, że standardowa substytucja L-aminokwasów ich izomerami D, a także modyfikacje wynikające ze strategii *retro-inverso*, pozwalają zachować strukturę drugorzędową peptydów oraz ich aktywność przeciwdrobnoustrojową, przy jednoczesnym istotnym wpływie na stabilność termodynamiczną kompleksów metali.^{4,5}

Podziękowanie: Dziękujemy za wsparcie Narodowemu Centrum Nauki (Grant UMO-2021/41/B/ST4/02654).

1. Mehrtora, R.; Thornton, D. J.; Sheehan, J. K., Isolation and physical characterization of the MUC7 (MG2) mucin from saliva: evidence for self-association. *Biochemical Journal*, 1998, 334, 415–422.

2. Wątyły, J.; Miller, A.; Kozłowski, H.; Rowińska-Żyrek, M., Peptidomimetics - An infinite reservoir of metal binding motifs in metabolically stable and biologically active molecules. *J Inorg Biochem*, 2021, 217, 111386.

3. Łoboda, D.; Kozłowski, H.; Rowińska-Żyrek, M., Antimicrobial peptide-metal ion interactions – a potential way of activity enhancement. *New J. Chem*, 2018, 42, 7560-7568.

4. Wątyły, J.; Szarszoń, K.; Sabieraj, M.; Kola, A.; Wieczorek, R.; Janek, T.; Valensin, D., Modulating Copper(II) Coordination and Antimicrobial Activity: Effects of D-Amino Acid Substitution and Retro-Inverso Modification in Human Saliva MUC7 Peptide *Inorg Chem*, 2025, 64, 6365-6377.

5. Wątyły, J.; Szarszoń, K.; Kola, A.; Zobi, F.; Janek, T.; Valensin, D., Exploring Zinc(II) Ion Binding and Antimicrobial Activity via D-Amino Acid Substitution and Retro-Inverso Modifications in MUC7 Peptide from Human Saliva *Dalton Trans.* Under review.

Analogi GLP-1 RA i metale ciężkiego kalibru: od interakcji z jonami Zn(II) i Cu(II) po stabilności proteolityczną

Gabriela Potoczniak¹, Magdalena Rowińska-Żyrek¹, Mariusz Dziadas¹

¹Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, Zespół Biologicznie Aktywnych Metalopeptydów,
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

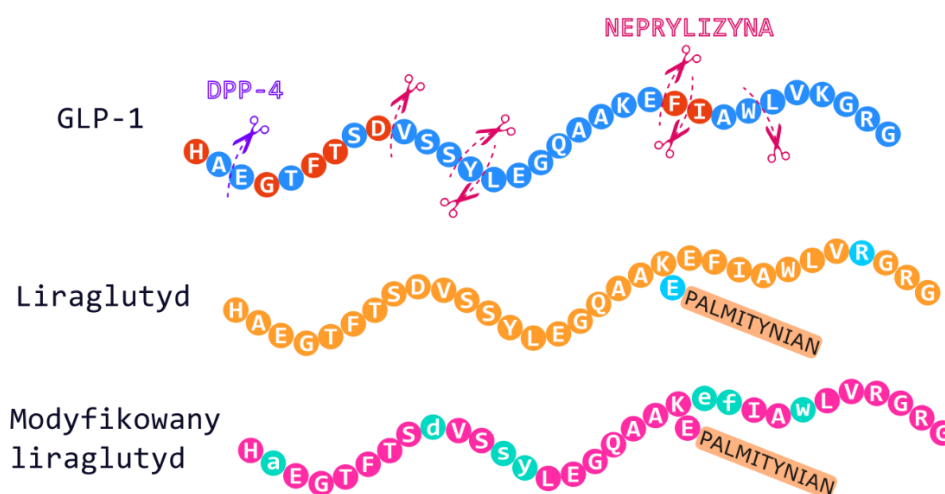
gabriela.potoczniak@gmail.com

Efekt inkretynowy to zjawisko polegające na zwiększonym wydzielaniu insuliny w odpowiedzi na doustne przyjęcie glukozy, powodowane przez uwalnianie hormonów inkretynowych jak glukagonopodobny peptydu 1 (GLP-1). Ma on znaczenie dla zachowania prawidłowej glikemii po przez działanie insulinotropowe czy wpływ na wydzielanie glukagonu. [1-2]

Zanik efektu inkretynowego jest jednym z objawów cukrzycy typu II. Jednak stosowanie natywnego GLP-1 jako środek terapeutyczny jest ograniczone ze względu na szybką degradację przez enzymy - dipeptydylopeptydazę IV (DPP-4) i neprylizynę (NEP). [1,3]

Celem projektu jest analiza GLP-1, jego terapeutycznego analogu - liraglutyd oraz modyfikowanego liraglutytu, który w pozycjach podatnych na degradację enzymatyczną posiada D-enancjomery w miejsce naturalnych L-aminokwasów (Rys. 1).

Skupiliśmy się na określeniu sposobu koordynacji jonów Zn(II) - powiązanych z cukrzycą typu (II) [4] - oraz Cu(II), a także stabilności proteolitycznej zmodyfikowanego analogu. Wykazaliśmy, że w pH około fizjologicznym GLP-1 oraz liraglutyd wykazują koordynację „histaminopodobną” zarówno z jonami Zn(II) jak i Cu(II), a także wskazaliśmy różnice w stabilności proteolitycznej między GLP-1, a jego analogami.



Rys. 1. Sekwencje GLP-1 (z zaznaczonymi miejscami cięcia przez DPP-4 i NEP), liraglutytu oraz modyfikowanego liraglutytu (z wyróżnionymi D-aminokwasami).

Podziękowanie: Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki (UMO-2023/51/ST5/01098).

- [1] M. A. Nauck and J. J. Meier, Diabetes, Obesity and Metabolism, 2018, 20, 5-21.
- [2] M. A. Nauck and J. J. Meier, Lancet Diabetes Endocrinol., 2016, 4, 525-536.
- [3] C. F. Deacon, Horm. Metab. Res., 2004, 36, 761-765.
- [4] W. Maret, Prev. Nutr. Food Sci., 2017, 22(1):1-8.

Nanonośniki polimerowe jako narzędzie do transportu leków neuroprotektoryjnych przez barierę krew - mózg

Magdalena Procner^{1,2*}, Marta Szczęch¹, Magdalena Regulska², Monika Leśkiewicz², Maja Rudka¹,
Władysław Lason², Piotr Warszński¹, Krzysztof Szczepanowicz¹

¹*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska*

²*Instytut Farmakologii im. Jerzego Maja Polskiej Akademii Nauk, ul. Smętna 12, 31-343 Kraków, Polska
magdalena.procner@ikifp.edu.pl*

Pomimo znaczącego postępu w zrozumieniu molekularnych podstaw chorób neurodegeneracyjnych związanych z wiekiem, takich jak choroba Alzheimera czy Parkinsona, nadal trwają poszukiwania nowych strategii zwiększających skuteczność stosowanego leczenia. Jednym z głównych wyzwań pozostaje trudność w efektywnym dostarczaniu leków neuroprotektoryjnych przez barierę krew - mózg (BBB). Istotnym ograniczeniem w dotarciu do odpowiednich rejonów mózgu dla wielu substancji o działaniu neuroprotektoryjnym jest ich słaba rozpuszczalność w wodzie. Biorąc pod uwagę stale rosnące zainteresowanie nanomedycyną, w ostatnich latach podejmowano próby zastosowania nanocząstek jako obiecujących nośników leków. W związku z tym nasze badania skupiły się na otrzymaniu nanocząstek polimerowych, które mogłyby precyzyjnie dostarczać hydrofobowe substancje aktywne przez barierę krew – mózg.

Nanocząstki polimerowe (NP) zostały przygotowane metodą spontanicznej emulsyfikacji z odparowaniem rozpuszczalnika [1], a następnie poddane modyfikacji z zastosowaniem techniki warstwa po warstwie (LbL, ang. layer by layer), umożliwiającej stworzenie wielofunkcyjnych powłok polielektrolitowych na powierzchni rdzenia. Otrzymane nanocząstki zostały szczegółowo scharakteryzowane pod względem fizykochemicznym (m.in. rozkład wielkości, potencjał zeta). Do testów wybrano dwa rodzaje pustych nanonośników, oznaczonych jako AOT/(PLL/PGA)₂-g-PEG oraz PCL/(PLL/PGA)₂-g-PEG. W dalszych badaniach stosowano również nanonośniki zawierające dodatek rodaminy B jako markera fluorescencyjnego. Jako substancje o potencjalnych właściwościach neuroprotektoryjnych wybrano cyklosporynę A (CsA), takrolimus (FK506) oraz kannabidiol (CBD). Do oceny biokompatybilności *in vitro* wykorzystano linię komórkową ludzkiego nerwiaka zarodkowego SH-SY5Y oraz linię ludzkich embrionalnych komórek nerki HEK-293. W badaniach zastosowano testy komórkowe LDH oraz WST-1, które pozwoliły na określenie cytotoksyczności i żywotności komórek po traktowaniu wybranymi stężeniami nanocząstek. Równolegle przetestowano również potencjał neuroprotektoryjny wybranych leków, pod kątem ochrony przed stresem oksydacyjnym (testy z H₂O₂ oraz 6-OHDA). Dodatkowo zdolność nanocząsteczek znakowanych rodaminą B do przechodzenia przez BBB została zbadana z wykorzystaniem modelowej ludzkiej linii komórkowej hCMEC/D3.

Wyniki badań wykazały, że zaprojektowane nośniki polimerowe nie wpływają znacząco na żywotność komórek SH-SY5Y oraz HEK-293. Ponadto wykazano, że oba rodzaje nanocząstek są zdolne do przechodzenia przez modelową barierę krew - mózg w sposób zależny od czasu. Maksymalną intensywność fluorescencji (co odpowiada maksymalnej liczbie nanocząstek, które przeszły przez model BBB) uzyskano po 48 godzinach od podania nanokapsulek.

Podziękowanie: Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe (Grant nr 2020/39/B/NZ7/01913).

1. M. Szczęch, et al., *Nanomaterials*, **2020**, 10, 496-511.

Inhibitory peptydowe metaloproteinazy MMP-14: strukturalna i koordynacyjna charakterystyka kompleksów z Zn(II) w kontekście terapii nowotworowej

Paulina Potok^a, Martyna Zawada^a, Oscar Palacios^b, Merce Capdevila^b, Robert Wieczorek^a,
Elżbieta Gumienna-Kontecka^a, Sławomir Potocki^a

^aWydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, 50-383 Wrocław, Polska

^bDepartament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, Hiszpania

paulina.potok@uwr.edu.pl

Przerzuty nowotworowe, będące końcowym etapem progresji choroby, odpowiadają za niemal 90% zgonów pacjentów onkologicznych. Skuteczna terapia przeciwnowotworowa wymaga ukierunkowanego działania leków przy jednoczesnym ograniczeniu uszkodzeń zdrowych tkanek. Jednym z obiecujących kierunków badań jest hamowanie metaloproteinaz macierzy pozakomórkowej (MMP), enzymów zależnych od jonów cynku, które wykazują podwyższony poziom w komórkach nowotworowych. Szczególnie istotna jest MMP-14, odgrywająca kluczową rolę w inwazji nowotworu i angiogenezie poprzez degradację macierzy pozakomórkowej.

W ramach niniejszego badania przeanalizowano właściwości koordynacyjne domeny katalitycznej MMP-14 oraz jej inhibitorów peptydowych z jonami Zn(II). Określono stechiometrię, stabilność i atomy donorowe kompleksów binarnych Zn(II)-inhibitor, a następnie przeprowadzono analizę kompleksów trójskładnikowych MMP-14-Zn(II)-inhibitor z wykorzystaniem potencjometrii, spektroskopii NMR oraz obliczeń DFT.

Wykazano, że jeden z badanych inhibitorów tworzy szczególnie stabilne kompleksy trójskładnikowe z MMP-14 i Zn(II), co czyni go obiecującym kandydatem do selektywnego hamowania tej proteazy. Inhibitor ten koordynuje do jonu cynku w domenie MMP-14 poprzez resztę kwasu asparaginowego, co zostało jednoznacznie potwierdzone zarówno metodą NMR, jak i DFT. Wyniki te dostarczają istotnych informacji do projektowania nowych inhibitorów MMP-14 o potencjale terapeutycznym.

Podziękowanie: Praca powstała w wyniku realizacji projektów badawczych o nr UMO-2023/49/N/ST5/03831, UMO-2023/50/E/ST5/00434 finansowanych z narodowego centrum nauki.

1. P. Potok, M. Zawada, R. Wieczorek, E. Gumienna-Kontecka, S. Potocki. Dalton Trans. 2025 (praca złożona)
2. GA. Cabral-Pacheco, I. Garza-Veloz, C. Castruita-De la Rosa, JM. Ramirez-Acuña, BA. Perez-Romero, JF. Guerrero-Rodriguez, et al. Int J Mol Sci 2020, (21) 9739.
3. Z. Liang, T. Huang J, Huang, J. Cui, L. Zeng, L. Xiong, et al. Int J Pept Res Ther 2012 (18) 31-40

**Radiouwrażliwanie poprzez skojarzone działanie modyfikowanych
nukleozydów i inhibitorów białka PARP-1**Magdalena Zdrowowicz*Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, Ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk.**magdalena.zdrowowicz@ug.edu.pl*

Radioterapia należy do podstawowych metod leczenia nowotworów. Polega na wykorzystaniu promieniowania jonizującego. Efekt terapeutyczny działania promieniowania jest jednak redukowany przez czynniki, takie jak efektywna naprawa DNA przez komórkowe systemy naprawcze oraz hipoksja. Warto też pamiętać, że napromienianie nie jest neutralne wobec zdrowych tkanek. Dlatego, aby zwiększyć efektywność i poprawić bezpieczeństwo radioterapii, powinna być ona skojarzona z użyciem radiosensybilizatorów, tj. związków chemicznych, które uwrażliwiają komórki, szczególnie te zmienione nowotworowo, na działanie promieniowania jonizującego. Szczególnie obiecującymi kandydatami na efektywne promieniouczulacze DNA wydają się być modyfikowane nukleozydy (MN). Są to związki, które w komórce mogą ulegać wcieleniu do molekuly DNA, wykazują niską cytotoksyczność, a pod wpływem promieniowania powodują szereg uszkodzeń DNA, które prowadzą do śmierci komórek nowotworowych. Jednym z najbardziej znanych radiosensybilizatorów z grupy MN jest 5-bromo-2'-deoksyurydyna. Niestety, efekt terapeutyczny tego związku jest zbyt niski w przeprowadzonych badaniach klinicznych. W prezentowanym projekcie podjęto próbę uwolnienia potencjału drzemiącego w MN poprzez skojarzenie ich działania z inhibitorami polimerazy poli(ADP-rybozy) (PARP-1), jednego z najważniejszych białek szlaku DDR (z *ang.* DNA Damage Response). Wcielony do DNA komórkowego uczulacz typu BrdU, indukuje, pod wpływem promieniowania, uszkodzenia, z których najważniejsze (prowadzące do efektów letalnych) są pęknięcia biopolimeru, natomiast mechanizmy HR, NHEJ i BER są podstawowymi narzędziami wykorzystywanymi przez komórkę do usuwania tego typu uszkodzenia. Zablockowanie naturalnych szlaków DDR powinno więc skutkować zwiększonym radiouwrażliwieniem. W niniejszym projekcie zbadano (i) cytotoksyczność kilku kombinacji MN/inhibitor PARP-1 wobec komórek nowotworu piersi i prostaty za pomocą testu WST-8 (ii) ich wpływ na zdolność do wznowy proliferacji testowanych komórek i tworzenia kolonii po napromienianiu przy użyciu testu klonogeniczności oraz (iii) mechanizm skojarzonego radiouwrażliwiania za pomocą cytometrii przepływowej.

Podziękowanie: Przedstawione badania są finansowane ze środków projektu NCN SONATA o nr UMO-2021/43/D/ST4/00544 (M.Zdrowowicz-Żamojć) i wspierane przez program L'Oréal-UNESCO Dla Kobiet i Nauki.

1. J. Rak et al., J. Phys. Chem. B, 2015, 119(26), 8227-8238.
2. S. Makurat et al., Int. J. Mol. Sci., 2019, 20(6): 1308.
3. M. Zdrowowicz et al., PCCP, 2015, 17(26), 16907-16916.
4. L. Chomicz et al., J. Phys. Chem. Lett., 2013, 4(17), 2853-2857.
5. M. Zdrowowicz et al., Cancers, 2022, 14(8), 2035.

**Możliwości i ograniczenia matrycowej techniki SPRi
w oznaczaniu biomarkerów**Ewa Gorodkiewicz*Pracownia Bioanalizy, Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku,**ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok,**ewka@uwb.edu.pl*

Matrycowa technika powierzchniowego rezonansu plazmonów w wersji obrazowej (SPRi) jest ukierunkowana na oznaczanie biomarkerów molekularnych w płynach ustrojowych (krew, mocz, ślina etc) i jak dotychczas, jako jedyna wśród różnych technik SPR pozwala na oznaczanie istotnych diagnostycznie biomarkerów bez wzmacniania sygnału lub wstępnego zateżania. Opracowane zostało ponad 30 biosensorów do oznaczania różnych biomarkerów w tym diagnostycznych markerów nowotworowych jak CA 125, HE 4, CEA a także takich istotnych biomarkerów jak MMP1, MMP2, kolagen typu IV, laminina -5, fibronektyna, leptyna, kortyzol, IL-6 etc. Większość opracowanych biosensorów może być zaliczona do immunosensorów opartych na zimmobilizowanym odpowiednim przeciwciele. Alternatywnym stosowanym rozwiązaniem są biosensory zawierające zimmobilizowane inhibitory odpowiednich biomarkerów. W licznych pracach została wykazana użyteczność opracowanych biosensorów w badaniach klinicznych, w tym dotyczących raka pęcherza moczowego.

Trzeba jednak podkreślić, że informacja dostarczana przez stężenie określonego biomarkera w płynie ustrojowym nie jest wystarczająca do postawienia bezbłędnej diagnozy. Dlatego coraz częściej diagnostyka jest oparta o oznaczanie stężenia dwóch lub kilku biomarkerów w płynie ustrojowym. Dlatego rozwijamy koncepcję biosensorów pozwalających na równoczesne oznaczanie kilku biomarkerów tzw panele analityczne, na co pozwala matrycowa technika SPRi. Obiecująco wypadły badania nad biosensorem pozwalającym na równoczesne oznaczanie markerów CA 125, HE 4, CEA, aromatazy i IL6 w surowicy krwi tzw panel ginekologiczno-onkologiczny czy też panel do diagnostyki glejaka mózgu (test enzymów proteolitycznych, test białek błony podstawnej, test szlaku ubikwityna-proteasom z mmp-1). Rozszerzamy też nasze badania na panele dedykowane chorobom neurodegeneracyjnym takim jak choroba Alzheimera, Stwardnienie Rozsiane (SM).



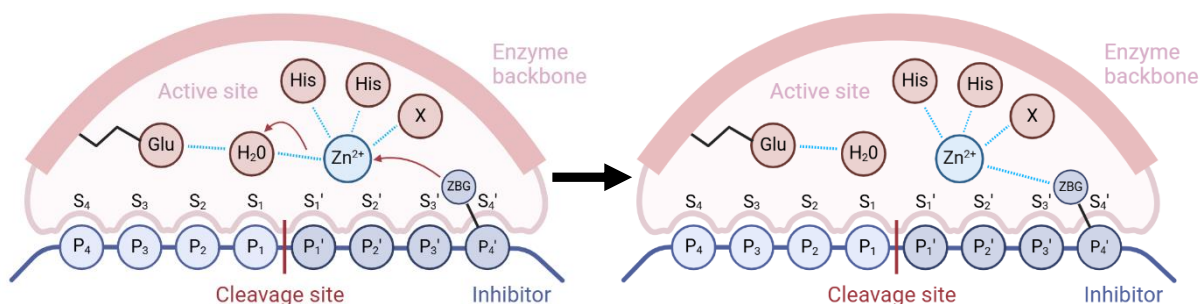
Bakteryjne metaloproteiny jako czynniki wirulencji – projektowanie inhibitorów peptydowych.

Martyna Zawada^a, Paulina Potok^a, Sławomir Potocki^a.

^aWydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, 50-383 Wrocław, Poland

martyna.zawada@uwr.edu.pl

Wraz ze wzrostem oporności na antybiotyki infekcje, które wcześniej były łatwe do wyleczenia, stają się śmiertelne. Wobec nieskuteczności tradycyjnych metod leczenia pilnie potrzebne są nowe strategie terapeutyczne¹. Wśród czynników wirulencji bakterii metaloproteiny (MP) z rodzin M4 i M10 odgrywają ważną rolę w degradacji tkanek gospodarza oraz unikaniu odpowiedzi immunologicznej. Ich aktywność zależy od koordynacji jonów $Zn(II)$ w centrum aktywnym, co czyni cynk kluczowym kofaktorem i potencjalnym celem inhibicji². W naszych badaniach analizowaliśmy centra aktywne MP z rodzin M4 i M10 pochodzących ze szczepów opornych na antybiotyki, koncentrując się na koordynacji jonów $Zn(II)$ i $Cu(II)$. Porównaliśmy właściwości wiązania tych metali, badając potencjał miedzi do wypierania cynku i hamowania aktywności enzymatycznej. Przeprowadziliśmy również mutacje punktowe, by zidentyfikować kluczowe reszty aminokwasowe odpowiedzialne za koordynację metali³. Zaprojektowaliśmy peptydowe inhibitory oparte na sekwencji naturalnych substratów enzymów, co pozwala na większą selektywność i lepsze właściwości farmakologiczne w porównaniu z tradycyjnymi inhibitorami (Rys. 1)⁴. Zbadaliśmy, jak inhibitory koordynują się z jonami metali i oddziałują z centrami aktywnymi enzymów. Kompleksowe metody biofizyczne, takie jak spektrometria mas, NMR, UV-Vis i dichroizm kołowy, dostarczyły cennych informacji o różnicach w wiązaniu cynku i miedzi oraz ich interakcjach z centrami aktywnymi i inhibitorami.



Rys. 1. Mechanizm inhibicji przez inhibitor naśladujący substrat. Inhibitor wiąże się z centrum aktywnym za pośrednictwem grupy wiążącej cynk (ZBG), uniemożliwiając przecięcie i uwolnienie substratu⁵.

Dzięki szczegółowemu poznaniu mechanizmów koordynacji jonów metali w bakteryjnych metaloproteinach otwieramy nowe możliwości projektowania precyzyjnie działających inhibitorów. Nasze wyniki torują drogę do opracowania nowych strategii zakłócających odporność bakterii u jej podstaw, oferując obiecującą ścieżkę w walce z antybiotykoopornością.

Podziękowanie: Praca powstała w wyniku projektu badawczego o nr UMO-2023/50/E/ST5/00434 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

1. L. Chen, S. Kumar, H. Wu, *Arch Microbiol* 2023, 205, 356.
2. P. Potok, M. Zawada, S. Potocki, *J Inorg Biochem* 2024, 253, 112500.
3. P. Potok, S. Potocki, *Dalton Trans.* 2022, 51, 14882–14893.
4. C. A. Kontogiorgis, P. Papaioannou, D. J. Hadjipavlou-Litina, *Curr Med Chem* 2005, 12, 339–355.
5. Stworzono w <https://BioRender.com>

Badanie sygnalizacji międzykomórkowej w systemach mikroprzepływowych

Agnieszka Żuchowska, Paweł Romańczuk, Gabriela Ułanowicz, Joanna Konopka, Elżbieta Jastrzębska, Zbigniew Brzózka

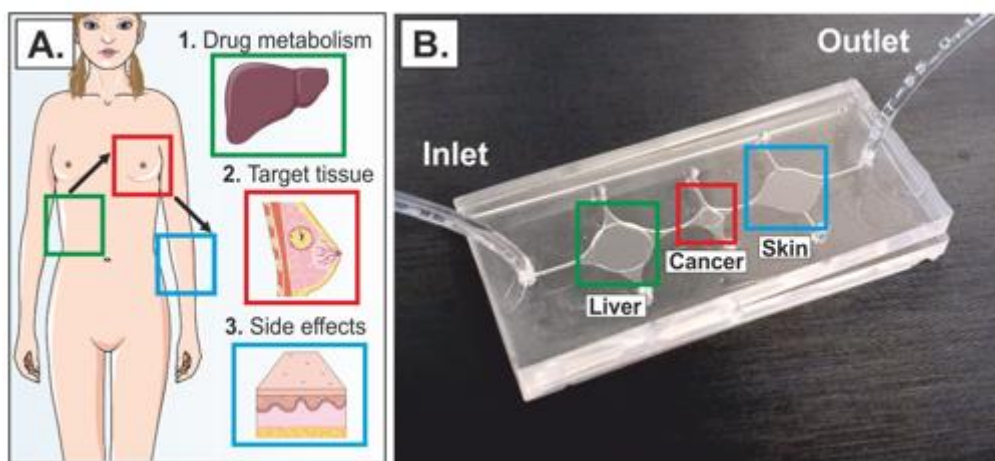
*Zespół Mikrotechnologii oraz systemów Organ-on-a-Chip, Katedra Biotechnologii Medycznej,
Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska*

Postęp w dziedzinie inżynierii tkankowej oraz rozwoju mikroprzepływowych systemów hodowli komórkowej umożliwia coraz precyzyjniejsze odtwarzanie złożonych interakcji między narządami ludzkiego organizmu w warunkach *in vitro*. W prowadzonych badaniach opracowujemy zintegrowane platformy typu *multi-Organ-on-Chip*, umożliwiające jednoczesne utrzymanie i funkcjonalną współpracę różnych modeli tkanek lub narządów w środowisku dynamicznym. Zastosowane układy odzwierciedlają fizjologiczny przepływ płynów ustrojowych oraz wymianę mediatorów biologicznych pomiędzy jednostkami odwzorowującymi m.in. wątrobę, jelito czy mikrośrodowisko nowotworowe.

Głównym celem naszych prac jest opracowanie i walidacja protokołów umożliwiających analizę sygnalizacji międzykomórkowej oraz ocenę działania substancji o ogólnoustrojowym mechanizmie działania. Szczególny nacisk kładziemy na odwzorowanie zjawisk takich jak metabolizm, aktywacja kaskad zapalnych oraz transport metabolitów i cytokin pomiędzy poszczególnymi modelami tkanek/narządów.

Uzyskane dotychczas wyniki wskazują, że zintegrowane modele *in vitro* stanowią wiarygodną, powtarzalną i bardziej reprezentatywną alternatywę dla tradycyjnych badań na zwierzętach. Umożliwiają one zaawansowaną analizę reakcji systemowych w warunkach ściśle kontrolowanych, wspierając tym samym rozwój medycyny spersonalizowanej, toksykologii predykcyjnej oraz racjonalnego projektowania nowych terapii farmakologicznych.

W trakcie prezentacji przedstawione zostaną przykłady zintegrowanych platform typu *multi-Organ-on-Chip*, odtwarzających fizjologiczne połączenia pomiędzy różnymi modelami tkanek i narządów. Omówione zostaną również możliwości zastosowania tych układów w badaniach toksykologicznych, ze szczególnym uwzględnieniem analizy efektów ogólnoustrojowych.



Rys. 1. Przykład odwzorowania połączenia pomiędzy wątrobą, nowotworem piersi i skórą z wykorzystaniem technologii *multi-Organ-on-Chip*.

Podziękowanie: Praca została sfinansowana ze środków OPUS 27 (NCN) Nr. 505/01135/1020/46.000051.

Wgląd w chemię koordynacyjną bakteryjnych transporterów jonów żelaza

Bartosz Orzel¹, Alessio Pelucelli², Małgorzata Ostrowska¹, Sławomir Potocki¹,
Henryk Kozłowski^{1,3}, Massimiliano Peana², Elżbieta Gumienna-Kontecka¹

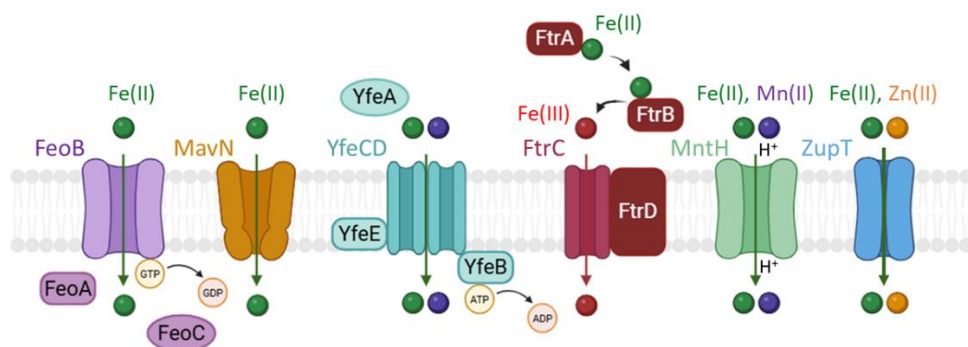
Afiliacja: ¹Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

²Uniwersytet w Sassari, Wydział Chemii i Farmacji, ul. Via Vienna 2, 07100 Sassari

³Uniwersytet Opolski, Wydział Nauk o Zdrowiu, ul. Katowicka 68 45-060 Opole

bartosz.orzel@uwr.edu.pl

Żelazo jest pierwiastkiem niezbędnym do przeżycia bakterii. W czasie infekcji, patogeny muszą efektywnie pobierać jony żelaza z organizmu gospodarza. W warunkach beztlenowych Fe(II) jest głównym źródłem dostępnego żelaza, a jego wydajna asymilacja często decyduje o przeżyciu bakterii w warunkach ograniczonej dostępności tlenu [1]. Fe(II), dzięki dobrej rozpuszczalności, jest transportowane w formie wolnego jonu metalu. Pobór Fe(II) odbywa się przez różnorodne systemy asymilacji, takie jak FeoABC, MavN, czy YfeABCD (Rys. 1), których najważniejszymi komponentami są transbłonowe białka bezpośrednio zaangażowane w transport jonu metalu przez błonę bakteryjną. Mimo kluczowego znaczenia transporterów Fe(II) dla patogenności bakterii, chemia koordynacyjna oraz mechanizm działania wielu ze wspomnianych transporterów pozostaje słabo poznany. W celu scharakteryzowania właściwości koordynacyjnych transbłonowych transporterów Fe(II), wyselekcjonowaliśmy peptydowe modele potencjalnych miejsc wiązania metalu i przy pomocy różnorodnych metod fizykochemicznych (potencjometria, spektrometria mas, spektroskopia NMR, CD, EPR) zbadaliśmy powstające kompleksy [2,3]. Przedstawiamy stechiometrię kompleksów, ich trwałość i atomy wiążące Fe(II), jako interesujący wgląd zarówno w charakterystykę wiązania jonu metalu przez bakteryjne transportery, jak i w chemię koordynacyjną Fe(II).



Rys. 1. Schemat najważniejszych bakteryjnych transporterów Fe(II) i transportowanych jonów..

Podziękowanie: Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki (UMO 2022/47/I/ST4/02354) za wsparcie finansowe. Prezentowane badania prowadzono w ramach COST Action CA18202, NECTAR – Network for Equilibria and Chemical Thermodynamics Advanced Research, wspomaganej przez COST (European Cooperation in Science and Technology).

1. J. B. Brown, M. A. Lee and A. T. Smith, *Biochemistry*, 2021, 60, 3277–3291.
2. B. Orzel, A. Pelucelli, M. Ostrowska, S. Potocki, H. Kozłowski, M. Peana and E. Gumienna-Kontecka, *Inorg. Chem.*, 2023, 62, 18607–18624.
3. B. Orzel, M. Ostrowska, S. Potocki, M. A. Zoroddu, H. Kozłowski, M. Peana and E. Gumienna-Kontecka, *Inorg. Chem.*, 2025, 64, 5038–5052

Nie tylko dla żelaza: nowe oblicza chemii koordynacyjnej sideroforów

Klaudia Szczerba¹, Karolina Piasta¹, Andrzej Mular¹, Karolina Kamińska^{1,2},
Elżbieta Wojaczyńska², Henryk Kozłowski³, Elżbieta Gumienna-Kontecka¹

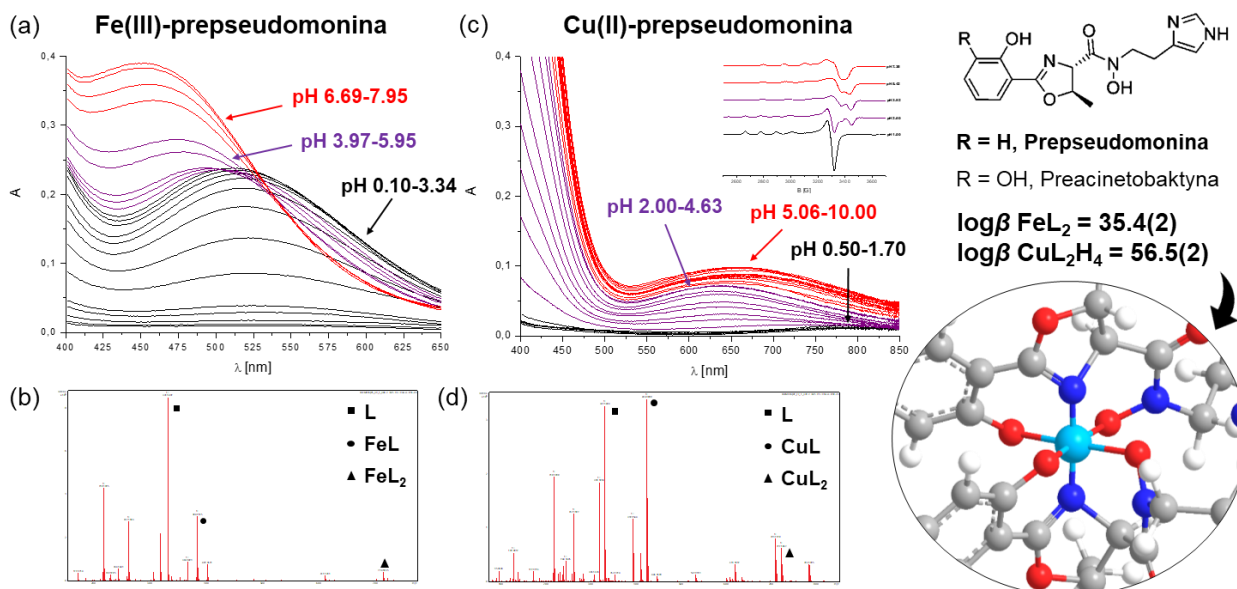
¹Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

²Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, ul. Wybrzeże St. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

³Uniwersytet Opolski, Wydział Nauk o Zdrowiu, Pl. Kopernika 11A, 45-040 Opole

klaudia.szczerba@uwr.edu.pl

Celem niniejszych badań jest określenie właściwości koordynacyjnych sideroforów arylooksazolinowych i arylotiazolinowych oraz ich analogów. Siderofory to niskocząsteczkowe związki wydzielane przez mikroorganizmy w celu sekwestracji niezbędnych jonów Fe(III) [1]. Stanowią bardzo ważny czynnik wirulencji, wyraźnie zwiększający zjadliwość patogenów i, co ciekawe, są również zdolne do wiązania jonów innych metali, m.in. jonów Ni(II) na drodze pasywacji żywieniowej [2] oraz jonów Cu(II) w ramach obrony przed makrofagami gospodarza podczas infekcji [3]. Niestety, te istotne procesy nie są dobrze poznane.



Rys. 1. Widma absorpcyjne UV-Vis (a) oraz masowe (b) dla układu Fe(III)-prepseudomonina. Widma absorpcyjne UV-Vis i widma EPR (c) oraz widma masowe (d) dla układu Cu(II)-prepseudomonina.

W ramach niniejszej pracy wykazujemy, jak zmiany strukturalne sideroforów wpływają na stabilność tworzonych kompleksów z jonami Fe(III) i innych metali oraz określamy, które ugrupowania są kluczowe dla efektywnej chelatacji. Udowadniamy, że siderofory arylooksazolinowe i arylotiazolinowe nie są selektywne wyłącznie wobec jonów Fe(III), lecz tworzą również trwałe związki koordynacyjne z jonami innych metali, m.in. z jonami Cu(II) (rys. 1).

Podziękowanie: Dziękujemy Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe (UMO-2017/26/A/ST5/00363 i UMO-2022/47/I/ST4/02354).

1. A. Mular, Coord. Chem. Rev. 2024, 501, 215551.

2. A. Robinson, J. Biol. Chem. 2018, 293, 14953.

3. K. Chaturvedi, Nat. Chem. Biol. 2012, 8, 731.

Styrylochinoliny jako związki o szerokim spektrum aktywności biologicznej

Wioleta Cieślík¹, Anna Krasowska², Josef Jampilek^{1,3},
Anna Mrozek-Wilczkiewicz^{4,5}, Robert Musioł¹

¹ Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów, Polska

² Zakład Biotransformacji, Wydział Biotechnologii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14a, 50-383 Wrocław, Polska

³ Department of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Odbojarov 10, 83232 Bratislava, Slovakia

⁴ A. Chelkowski Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski w Katowicach, 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów, Polska

⁵ Centrum Biotechnologii, Politechnika Śląska, Bolesława Krzywoustego 8, 44-100 Gliwice, Polska

e-mail: wioleta.cieslik@us.edu.pl

Związki heterocykliczne, w tym pochodne chinoliny, od lat stanowią istotny obszar badań w chemii leków ze względu na ich szerokie spektrum działania biologicznego.[1] Modyfikacja struktury chinoliny poprzez wprowadzenie reszt styrylowych może prowadzić do uzyskania związków o podwyższonej aktywności biologicznej i potencjale terapeutycznym.

W ramach naszych badań otrzymano szereg nowych pochodnych styrylochinoliny, które poddano ocenie zarówno pod kątem działania przeciwdrobnoustrojowego, jak i cytotoksycznego wobec komórek nowotworowych.

Przeprowadzone testy mikrobiologiczne wykazały istotną aktywność wybranych związków wobec patogenów bakteryjnych i grzybiczych, w tym szczepów opornych na klasyczne antybiotyki. Szczególnie obiecujące rezultaty uzyskano dla związków zawierających strukturę chlorchinaldolu, co może wskazywać na istotny wpływ modyfikacji strukturalnych na aktywność biologiczną.[2, 3]

Równolegle przeprowadzono badania cytotoksyczności wobec wybranych linii komórek nowotworowych, które pozwoliły na wyselekcjonowanie kilku pochodnych wykazujących selektywne działanie przeciwnowotworowe przy zachowaniu umiarkowanej toksyczności wobec komórek prawidłowych.[4, 5]

Uzyskane wyniki wskazują na potencjał pochodnych styrylochinoliny jako wielokierunkowych cząsteczek bioaktywnych i stanowią podstawę do dalszych badań mechanistycznych oraz modyfikacji strukturalnych w celu poprawy ich profilu farmakologicznego.

1. R. Musiol, *Med. Chem.*, 2020, 16, 141.

2. W. Cieślík, R. Musiol, J. Nycz, J. Jampilek, M. Vejsova, M. Wolff, B. Machura, J. Polanski, *Bioorg. Med. Chem.*, 2012, 20, 6960.

3. J. Szczepaniak, W. Cieślík, A. Romanowicz, R. Musiol, A. Krasowska, *Int. J. Antimicrob. Ag.*, 2017, 50, 171.

4. A. Mrozek-Wilczkiewicz, M. Kuczak, K. Malarz, W. Cieślík, E. Spaczyńska, R. Musiol, *Europ. J. Med. Chem.*, 2019, 177, 338.

5. M. Kuczak, W. Cieślík, R. Musiol, A. Mrozek-Wilczkiewicz, *Sci. Rep.* 2024, 14, 28454



Usuwanie związków psychoaktywnych za pomocą cyrkonowych związków metaloorganicznych

P. J. Jodłowski^{1*}, K. Dymek^{1,2}, G. Kurowski¹, K. Hyjek¹, A. Boguszewska-Czubara³,
B. Budzyńska⁴, W. Mrozek⁴, N. Skoczylas⁵, L. Kuterasiński⁶, W. Piskorz⁷, M. Białoruski⁷,
R. J. Jędrzejczyk⁸, P. Jeleń⁹, M. Sitarz⁹

¹ Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki,
ul. Warszawska 24, 31-155, Kraków. (*autor korespondencyjny: przemyslaw.jodlowski@pk.edu.pl)

² Sieć Badawcza Łukasiewicz – Krakowski Instytut Technologiczny, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków.

³ Zakład Chemii Medycznej Katedry Nauk Podstawowych Uniwersytetu Medycznego w Lublinie,
ul. Chodźki 4a, 20-093 Lublin.

⁴ Samodzielna Pracownia Badań Behawioralnych Katedry Nauk Biomedycznych Uniwersytetu Medycznego
w Lublinie, ul. Chodźki 4a, 20-093 Lublin.

⁵ Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica
w Krakowie, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

⁶ Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera Polskiej Akademii Nauk, ul. Niezapominajek 8,
30-239 Kraków. (autor prezentujący: lukasz.kuterasinski@ikifp.edu.pl)

⁷ Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków.

⁸ Małopolskie Centrum Biotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Gronostajowa 7a, 30-387 Kraków.

⁹ Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica
w Krakowie, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

Uzależnienie od leków stanowi zaburzenie psychiczne, charakteryzujące się niekontrolowaną chęcią przyjmowania substancji pomimo świadomości jej negatywnych skutków. Rosnąca liczba ostrych nadużyć środków psychoaktywnych wymaga opracowania nowych strategii detoksykacji [1]. W podjętych badaniach przedstawiono zastosowanie cyrkonowych związków metaloorganicznych (Zr-MOF) o strukturach NU-1000, MOF-808 i UiO-67 jako adsorbentów popularnych środków psychoaktywnych, na przykładzie amfetaminy (AMP), metamfetaminy (mAMP), kokainy (COC) i 3,4-metylenodioxymetamfetaminy, znanej „Ecstasy” (MDMA). Skuteczność usuwania substancji psychoaktywnych z zastosowaniem Zr-MOF określono, biorąc pod uwagę dawkę leku i czas adsorpcji.

Wybrane układy Zr-MOF wykazały znakomitą wydajność usuwania leków. W przypadku NU-1000 adsorpcja AMP z wody i symulowanego roztworu płynu nosowego (SNF) wynosiła odpowiednio 90% i 100%. Ponadto wykazano, że zastosowanie NU-1000 do adsorpcji układu leków MDMA-COC w środowisku SNF prowadziło do usunięcia 90% MDMA oraz 100% COC.

Przeprowadzone eksperymenty biologiczne wykazały niską cytotoksyczność przygotowanych cyrkonowych związków metaloorganicznych, co wskazuje na ich potencjalne zastosowanie w organizmach żywych.

Wszystkie badane substancje psychoaktywne zwiększyły aktywność lokomotoryczną danio pręgowanego, co wskazuje na ich potencjalne właściwości pobudzające. Natomiast łączna ekspozycja na MOF oraz substancje psychoaktywne Danio pręgowanego zniwelowało działanie COC i MDMA, co wskazuje na ochronne właściwości MOF wobec toksyczności tych związków.

Podziękowanie: Praca dofinansowana została przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu badawczego „MOF-antidotum: Nowe materiały detoksykacyjne oparte na metaloorganicznych strukturach do usuwania narkotyków - synteza, charakterystyka chemiczna, toksyczność i skuteczność badań in vivo i in vitro”, nr UMO-2021/43/B/NZ7/00827, w ramach grantu obliczeniowego nr PLG/2024/017158 oraz ze wsparcia finansowego Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Polska Innowacyjna Gospodarka (numer umowy POIG.02.01.00-12-023/08.1.).

1. L.F. Liu, J.X. Li, Acta Pharmacol. Sin. 39, 1823 (2018).



Próby zastosowania inhibitorów agregacji amyliny jako związków hamujących agregację insuliny

Maja Bajer, Joanna Lewandowska, Justyna Fraczyk, Beata Kolesinska

Instytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

257247@edu.p.lodz.pl

Cukrzyca, a w szczególności cukrzyca typu 2, jest zaliczana do chorób cywilizacyjnych. Według danych International Diabetes Federation (IDF) i Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) w 2024 roku około 589 milionów dorosłych (w wieku 20-79 lat) cierpiało na cukrzycę. Przewiduje się, że do 2050 roku liczba dorosłych z cukrzycą wzrośnie do 853 milionów. Cukrzyca była przyczyną 3,4 miliona zgonów w 2024 roku, co oznacza, że co 9 sekund umiera jedna osoba z powodu cukrzycy. Ponad 250 milionów ludzi na świecie nie wie, że ma cukrzycę. Ponad 90% wszystkich przypadków cukrzycy stanowi cukrzyca typu 2, która jest silnie związana z czynnikami społeczno-ekonomicznymi, demograficznymi, środowiskowymi oraz genetycznymi. W Polsce podobnie jak na świecie, cukrzyca typu 2 stanowi zdecydowaną większość przypadków w Polsce. Amylina (polipeptyd amyloidowy wysp trzustkowych, IAPP) to peptydowy hormon, który jest współwydzielany z insuliną przez komórki beta trzustki w odpowiedzi na posiłek. Odgrywa kluczową rolę w regulacji poziomu glukozy we krwi, uzupełniając działanie insuliny. Niestety amyлина ulega agregacji tworząc nierozpuszczalne depozyty. U ponad 90% osób chorych na cukrzycę typu 2 obserwuje się gromadzenie patologicznych złogów amyloidu (złożonego głównie z amyliny) w komórkach beta trzustki. Amylina jest polipeptydem, który łatwo ulega nieprawidłowemu zwijaniu i tworzy nierozpuszczalne fibryle. Najbardziej toksyczne dla komórek beta trzustki są nie tyle dojrzałe złogi amyloidowe, co wczesne formy agregacji, zwane oligomerami lub helikalnymi intermediatami. Prowadzone są też prace nad poszukiwaniem sposobów na zapobieganie agregacji amyliny lub rozpuszczanie już powstałych złogów, co mogłoby stanowić nową strategię w leczeniu i prewencji cukrzycy typu 2 [1]. Badania nad amyloidogenezą amyliny są intensywne, mając na celu opracowanie innowacyjnych terapii. Wykazano, że lek na otyłość, amykretna, pobudza zarówno receptory GLP-1, jak i amyliny, co wskazuje na rosnące zainteresowanie amyliną jako celem terapeutycznym w leczeniu chorób metabolicznych.

Celem realizowanych w Instytucie Chemii Organicznej PŁ badań było sprawdzenie, czy możliwe jest zastosowanie peptydowych inhibitorów agregacji amyliny do hamowania procesu agregacji insuliny. Z przeprowadzonych wcześniej badań wynikało, że hamowanie agregacji amyliny ma miejsce w obecności za równo natywnych jak i modyfikowanych fragmentów amyliny [2]. W realizowanych badaniach zastosowano: F(N-Me)GA(N-Me)IL, H(N-Me)S(N-Me)SNN, HS(N-Me)SNN, H(N-Me)SSNN, GSNTY, KCNTATC, ATQRL, ANFLV, SSTNV.

W pierwszym wszystkie peptydy otrzymano na fazie stałej stosując triazynowe odczynniki kondensujące [3], a ich struktury i czystość potwierdzono techniką LC-MS. Fragmenty amyliny o udokumentowanej aktywności inhibitorowej amyliny zostały zastosowane do zbadania zdolności hamowania agregacji insuliny. Zdolność hamowania agregacji insuliny oceniano przy użyciu testów opartych na barwieniu czerwienią Kongo (pomiar UV-Vis), tioflawiny T (intensywność fluorescencji), badań CD oraz technik mikroskopowych.

Podziękowanie: Badania prowadzone w ramach programu E²TOP Politechniki Łódzkiej. Wsparcie finansowe dla Mai Bajer.

1. L. Hieronymus, S. Griffin, Diabetes Educ., 2015, 41, 47S-56S.
2. A. Fraczyk, L. Janczewski, i in., Chem. Biodiversity, 2021, 18, e2100034,
3. B. Kolesińska, K.K. Rożniakowski, i in., J. Org. Chem., 2015, 401-408.

Kowalencyjne wiązanie modyfikowanych nukleotydów z białkiem eIF4E na drodze indukowanej bliskością reakcji SuFEx

Jan Bojanowski^a, Antoni Rząca^a, Mikołaj Żmudziński^a, Sebastian Macioszek^a, Natalia Mądry^a,
Mikołaj Chromiński^a, Joanna Kowalska^b, Jacek Jemielity^a

^a Uniwersytet Warszawski, Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego

^b Zakład Biofizyki, Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

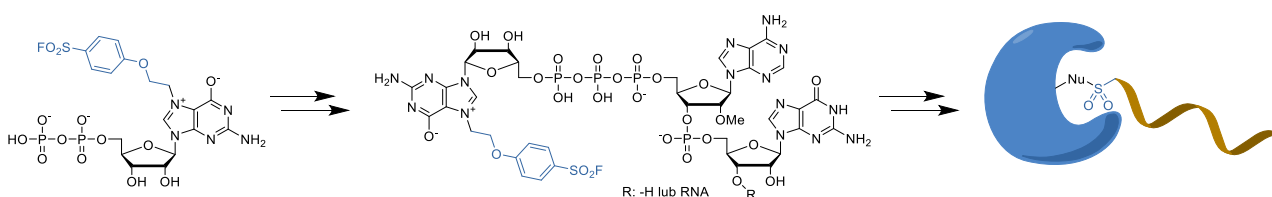
j.bojanowski@cent.uw.edu.pl

Kwasy rybonukleinowe (RNA) odgrywają kluczową rolę w komórkach, przede wszystkim jako matryce w syntezie białek. Kontrola procesu translacji, w którym mRNA „przepisywane” jest na strukturę białka ma istotne znaczenie terapeutyczne, czego dowiodło chociażby wykorzystanie mRNA w szczepionkach przeciwko SARS-Cov-2. Ponadto, modyfikacje RNA stwarzają nowe możliwości w terapii nowotworów, chorób zakaźnych i genetycznych^[1].

Inicjacja translacji opiera się na rozpoznaniu struktury kapu na 5' końcu mRNA przez białko eIF4E, które nietrwale wiąże N⁷-metylowaną guanozynę. Funkcjonalizacja tego nukleotydu oraz jego sąsiedztwa pozwala na wprowadzenie grup oddziałujących specyficznie z kieszenią wiążącą białka – w naszym przypadku, zamierzonym efektem było kowalencyjne związanie (oligo)nukleotydu z nukleofilowymi resztami aminokwasów, aby zbadać wpływ tak powstałego koniugatu na translację.

Aby interakcja ta była selektywna i zachodziła w kontrolowany sposób, wykorzystaliśmy fluorki sulfonylowe opisane przez K. B. Sharplessa^[2]. Właśnie te grupy funkcyjne stosowane w chemii „click” łączą wysoką stabilność – przewyższającą chlorki sulfonylu – z możliwością selektywnej aktywacji w warunkach biologicznych^[3,4]. Reakcja SuFEx zachodzi dopiero w obecności nukleofilowych grup bocznych znajdujących się w kieszeni wiążącej białka^[5].

Wraz z zespołem zsyntezowaliśmy szereg prekursorów z SuFEx-owymi „głowicami”, które przyłączono do nukleotydów i wbudowano w struktury analogów 5' kapu. Po izolacji, scharakteryzowaniu oraz ewentualnym wprowadzeniu do dłuższych fragmentów RNA, inkubowano je z białkiem eIF4E. Za pomocą spektrometrii mas, elektroforezy oraz metod proteomicznych zbadano powstałe koniugaty, potwierdzając specyficzność i trwałość kowalencyjnego wiązania w obrębie kieszeni wiążącej białka.



Rys. 1. Synteza modyfikowanych oligonukleotydów oraz utworzenie koniugatu z białkiem.

Podziękowanie: projekt badawczy OPUS-25 2023/49/B/ST5/02061 finansowany z funduszy Narodowego Centrum Nauki.

1. J. Jemielity, J. Kowalska, A. Depaix, A. Mamot, M. Warmiński, *Acc. Chem. Res.*, **2023**, 56, 20, 2814-2826.
2. K. B. Sharpless, M. G. Finn, L. Krasnova, J. Dong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 9430-9448.
3. A. Narayanan, L. H. Jones, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 2650-2659.
4. L. H. Jones, J. W. Kelly, *RSC Med. Chem.*, **2020**, 11, 10-17.
5. M. Chromiński, M. Warmiński, M. Kozarski, D. Kubacka, J. Panecka-Hofman, T. Śpiewła, M. Żmudziński, J. Jemielity, J. Kowalska, *RSC Chem. Biol.*, **2025**, 6, 942-947.

Investigation of the lipase-mediated synthesis of alkyl esters of hydroxycinnamic acids

Abirami Baskaran¹, Weijie Zhang², Natale Crisafulli², Elisabetta Brenna², Filip Boratyński¹

¹*Department of Food Chemistry and Biocatalysis, Wrocław University of Environmental
and Life Sciences, Norwida 25, 50-375 Wrocław, Poland*

²*Dipartimento di Chimica, Materiali ed Ingegneria Chimica "G. Natta",
Politecnico di Milano, P.zza Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano, Italy*

filip.boratynski@upwr.edu.pl

Hydroxycinnamic acids, i.e. ferulic, *p*-coumaric, caffeic and sinapic acids (**1-4**), are a class of naturally occurring organic compounds that belong to the family of phenylpropanoids. They are widely found in plants and can be recovered from agro-industrial waste.

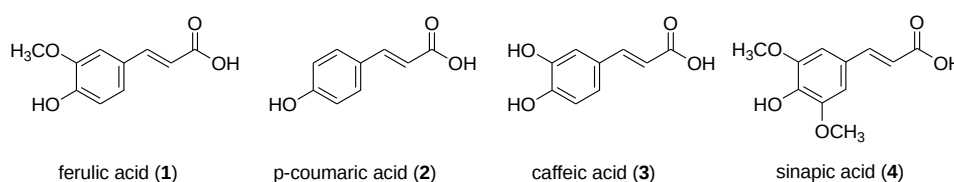


Fig. 1. Hydroxycinnamic acids: ferulic, *p*-coumaric, caffeic and sinapic acids (**1-4**).

The corresponding alkyl esters exhibit more interesting biological activities than the parent carboxylic acids thanks to their greater lipophilicity. Their remarkable antioxidant and antimicrobial properties find fundamental applications in the field of additives for food preservation¹, emollients and stabilisers for cosmetic products², and fungicides for plant preservation³.

The transesterification of the ethyl esters of acids **1-4** with octanol and 2-phenylethanol in diisopropyl ether as a solvent and catalysed by the immobilized lipase Novozym 435 was investigated in batch with conventional heating, in batch with microwave heating and in a continuous flow mode using a packed-bed column. The results of this research will be presented and discussed, making a comparison among the three approaches.

Acknowledgements: This research was financed by the Polish National Agency For Academic Exchange (NAWA), project BNI/PST/2023/1/00046.

1. Y. Shi, Y. Zhu, S. Shao, R. Zhang, Y. Wu, C. Zhu, X. Liang, W. Cai, J. Agric. Food Chem. 2018, 66, 12088.
2. F. Rischard, A.L. Flourat, L. Broche, A. Dosso, B. Godon, F. Allais, E. Gore, G. Savary, ACS Sustainable Chem. Eng. 2023, 11, 16955.
3. C. Thaeder, J. Stanek, J. Couvreur, C. Borrego, F. Brunissen, F. Allais, A.L. Flourat, S. Cordelier, Molecules 2023, 28, 5803.

**Krajowa Biblioteka Związków Chemicznych - Otwarty
Dostęp do Innowacyjnych Rozwiązań w Poszukiwaniu
Związków Biologicznie Aktywnych**

Dorota Borowiecka, Marcin Śleszyński, Zbigniew J. Leśnikowski*

*Instytut Biologii Medycznej PAN, Krajowa Biblioteka Związków Chemicznych POL-OPENSREEN,
ul. Lodowa 106, 93-232 Łódź*

dborowiecka@pol-openscreen.pl

W uniwersytetach i instytutach badawczych w Polsce syntezowanych jest wiele nowych związków chemicznych, z których duża część może posiadać potencjał biologiczny¹. Związki te zsyntezowane na potrzeby różnych projektów badawczych po ich zakończeniu najczęściej trafiają do szuflad, lodówek lub są zutyilizowane². Dzięki powstaniu Krajowej Biblioteki Związków Chemicznych (KBZCh) mogą być poddane—bioprofilowaniu w KBZCh, a następnie są udostępniane zainteresowanym podmiotom zarówno polskim jak i zagranicznym do badań przesiewowych w celu poszukiwania nowych związków bioaktywnych oraz innych badań naukowych. Działanie Krajowej Biblioteki Związków Chemicznych, powstałej w ramach projektu POL-OPENSREEN jako pierwszy—tego rodzaju bank związków w Polsce, kontynuowane jest w ramach projektu POL-OPENSREEN 2.0 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.



Rys. 1. Fragment kolekcji związków KBZCh.

Wstępne badania bioprofilowania obejmują rozpuszczalność, lipofilowość (logP), pomiar pKa i cytotoksyczność. Ponadto w Instytucie Biologii Medycznej PAN przeprowadzane są badania przesiewowe aktywności przeciwwirusowej i przeciwbakteryjnej. Za zgodą przekazujących chemików część materiału wysyłana jest do EU-OPENSREEN, europejskiej sieci badawczej której częścią jest POL-OPENSREEN, gdzie poddawana jest badaniom pod kątem szeregu właściwości biologicznych^{1,3}. W dotychczas zgromadzonej kolekcji związków KBZCh część związków wykazała aktywność przeciwbakteryjną, przeciwwirusową lub przeciwgrzybiczą.

W przypadku stwierdzenia przez Użytkownika podczas badań przesiewowych aktywności biologicznej danego związku, KBZCh kontaktuje Przekazującego z Użytkownikiem, aby umożliwić dalszą współpracę nad ewaluacją i optymalizacją biologicznie aktywnej cząsteczki.

Przeglądanie kolekcji związków w zasobach KBZCh możliwe jest dla wszystkich zainteresowanych za pośrednictwem strony internetowej www.pol-openscreen.pl i Interfejsu KBZCh. Zdeponowanie zsyntetyzowanych związków w KBZCh pozwala na bezkosztowe dla Przekazujących tworzenie wartości dodanej poprzez dodatkowe badania otrzymanych przez nich związków i stwarza szansę na odkrycie substancji bioaktywnych przydatnych w różnych dziedzinach współczesnych technologii np. jako nowe farmaceutyki, środki ochrony roślin, składniki kosmetyków i inne.

Dane kontaktowe KBZCh: tel. +48 790 845 545, dborowiecka@pol-openscreen.pl, msleszynski@pol-openscreen.pl, zlesnikowski@cbm.pan.pl

[1] Brennecke P. et al., EU-OPENSREEN: A Novel Collaborative Approach to Facilitate Chemical Biology. *SLAS Discovery* **2019**, 24 (3), 398–413. <https://doi.org/10.1177/2472555218816276>.

[2] McGilvray, A. Compound Screening: Fresh Hunting Ground. *Nature* **2016**, 533 (7602), S65–S67. <https://doi.org/10.1038/533S65a>.

[3] Škuta, C.; Müller, T.; Voršilák, M.; Popr, M.; Epp, T.; Skopelitou, K. E.; Rossella, F.; Herzog, K.; Stechmann, B.; Gribbon, P.; Bartůněk, P. ECBD: European Chemical Biology Database. *Nucleic Acids Research* **2025**, 53 (D1), D1383–D1392. <https://doi.org/10.1093/nar/gkae904>.

Enzymatyczna modyfikacja lecytyny z żółtek jaj kurzych z wykorzystaniem oleju rycynowego – wpływ warunków reakcji na efektywność wbudowania kwasu rycynolowego

Anna Chojnacka, Witold Gładkowski

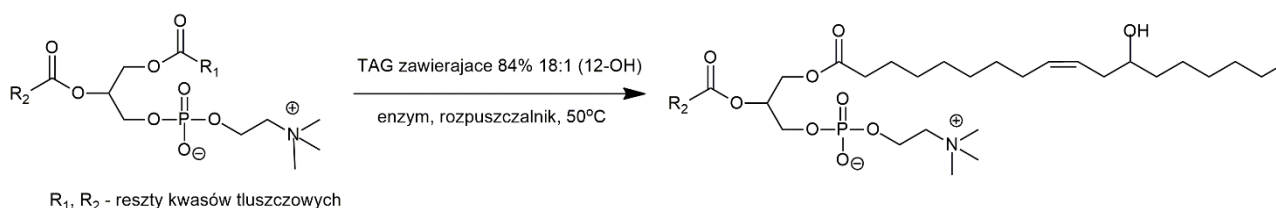
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Katedra Chemii Żywności i Biokatalizy,
ul. Norwida 25, 50-375 Wrocław

anna.chojnacka@upwr.edu.pl

Wprowadzenie hydroksykwasów tłuszczowych do fosfolipidów naturalnych, takich jak fosfatydylocholina wyizolowana z żółtek jaj kurzych, stanowi rozwijający się kierunek badań ze względu na poprawę właściwości funkcjonalnych fosfolipidów. Fosfolipidy hydroksylowane wykazują zwiększoną zdolność zatrzymywania wilgoci, lepszą rozpuszczalność w wodzie oraz korzystne właściwości emulgujące, co czyni je atrakcyjnymi składnikami w przemyśle spożywczym – jako skuteczne emulgatory oraz dodatki opóźniające czerstwienie pieczywa, a także w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym jako źródło biologicznie aktywnych hydroksykwasów (1).

Najpowszechniej występującym naturalnie hydroksykwasem tłuszczowym jest kwas rycynolowy (18:1, 12-OH), obecny w nasionach rącznika pospolitego (*Ricinus communis*). Dotychczas opracowano jedynie kilka metod chemicznych prowadzących do otrzymania fosfolipidów zawierających ten kwas (2). Dzięki łagodnym warunkom reakcji oraz regio- i stereospecyficzności biokatalizatorów szczególnie obiecującą alternatywą są metody enzymatyczne (3,4).

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań nad bezpośrednią transestryfikacją fosfatydylocholiny (PC) wyizolowanej z żółtek jaj kurzych z użyciem oleju rycynowego jako naturalnego donora reszt acylowych w postaci triacylogliceroli zawierających 84% kwasu rycynolowego (Rys. 1). Analizowano wpływ rodzaju enzymu, typu rozpuszczalnika, stosunku molowego substratów, ilości dodanego enzymu oraz aktywność wody na efektywność wbudowania kwasu rycynolowego do PC oraz stopień hydrolizy. Uzyskane wyniki potwierdzają skuteczność enzymatycznych metod otrzymywania hydroksylowanych fosfolipidów o wysokim potencjale aplikacyjnym w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym.



Rys. 1. Reakcja enzymatycznej transestryfikacji fosfatydylocholiny żółtka jaja z triacyloglicerolami oleju rycynowego

Podziękowanie: Badania sfinansowała Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej (NAWA), w ramach projektu INBIOWAL BNI/PST/2023/1/00046.

1. S. Piotto, et al., *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 2014, 1838(6), 1509
2. G. Borsotti, et al., *Tetrahedron*, 2001, 57(51), 10219
3. T. Vijeeta et al., *Biotechnol Lett*, 2004, 26(13), 1077
4. S. Das, D.K. Bhattacharyya, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006, 83, 1015

Cytotoksyczność i internalizacja nanoplastiku do komórek łożyska ludzkiego

Wojciech Idzikowski¹, Dominika Kozon-Markiewicz¹, Anna Kucińska-Chahwan², Michał Chudy¹

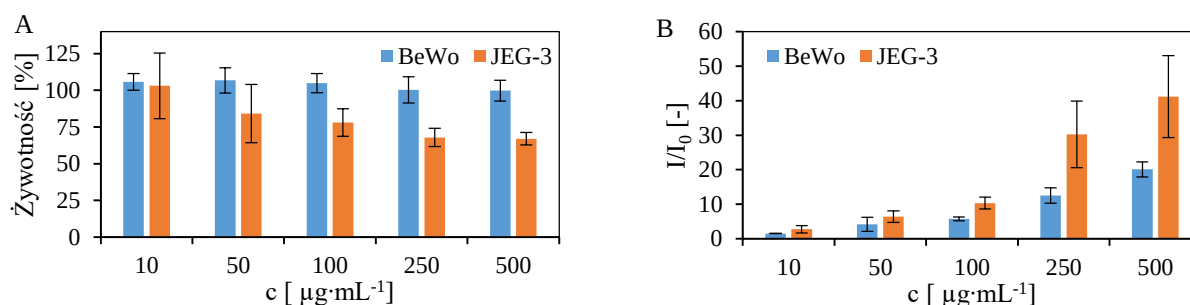
¹Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska.

²Klinika Położnictwa i Ginekologii, Zakład Genetyki, Instytut Matki i Dziecka (IMiD) w Warszawie

michal.chudy@pw.edu.pl

Rosnące zanieczyszczenie środowiska odpadami z tworzyw sztucznych, a zwłaszcza produktami ich rozpadu zwiększa ryzyko narażenia człowieka na potencjalnie szkodliwy nanoplastik (NP). Szczególnie wrażliwy na różne czynniki szkodliwe, w tym potencjalnie NP ma organizm w trakcie rozwoju płodowego. NP może wpływać zarówno na rozwój płodu jak i funkcjonowanie łożyska. Obecność mikroplastiku w tym narządzie została już potwierdzona¹, można zatem spodziewać się, że mniejszy NP również przenika do łożyska. Celem przeprowadzonych badań było określenie cytotoksyczności i wchłaniania NP przez komórki łożyska ludzkiego.

Wpływ NP na komórki raka kosmówki (BeWo i JEG-3), będące modelem łożyska zbadano wykorzystując nanocząstki polistyrenowe znakowane fluorescencyjnie o średnicy 50, 100 i 250 nm. Zbadano wpływ czasu inkubacji oraz stężenia NP. Cytotoksyczność NP określono testem MTT, a internalizację NP do komórek zbadano przy użyciu techniki cytometrii przepływowej.



Rys. 1. A) Żywotności komórek linii BeWo i JEG-3 inkubowanych z NP o średnicy 250 nm przez 24 h;
B) Internalizacja NP o średnicy 250 nm do komórek BeWo i JEG-3 po 24 h inkubacji. Stopień internalizacji został wyrażony jako krotność fluorescencji komórek względem kontroli.

NP wykazywał zróżnicowany wpływ na żywotność komórek badanych linii komórkowych. Żywotność komórek linii BeWo nieznacznie zwiększyła się w stosunku do kontroli po inkubacji z NP. Natomiast w przypadku komórek linii JEG-3 nastąpił spadek żywotności wraz z zwiększającym się stężeniem badanego NP. Największy spadek żywotności do około 70% zaobserwowano przy najwyższym stężeniu NP o średnicy 250 nm (Rys. 1. A). Internalizacja NP do komórek obu linii komórkowych została potwierdzona wzrostem intensywności fluorescencji badanych populacji komórek względem kontroli. Stopień internalizacji wzrastał wraz ze zwiększającym się stężeniem i średnicą NP. NP w większym stopniu internalizował do komórek JEG-3 niż BeWo (Rys. 1B), co może być powiązane z jego większą toksycznością względem tej linii komórkowej.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Politechnikę Warszawską. Zakup cytometru przepływowego był sfinansowany w ramach projektu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza, Priorytetowy Obszar Badawczy, Centrum Badawcze Biotechnologia i Inżynieria Biomedyczna – BIOTECHMED-LAB 1 pt." Wielozadaniowe stanowisko do ilościowej i morfologicznej oceny populacji komórek ludzkich (SIMOK)" Projekt Nr. 504/04496/1020/45.

1. A. Ragusa *et al.*, Environment International. 2021, 146, 106274



Spektroskopowe badania interakcji między nukleozydem 9-metoksyluminaryny a wybranymi G-kwadrupleksami o topologii równoległej

Joanna Nowak-Karnowska¹, Joanna Kosman¹, Karolina Zielińska², Agata Głuszyńska¹,
Anna Dembska¹

¹*Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

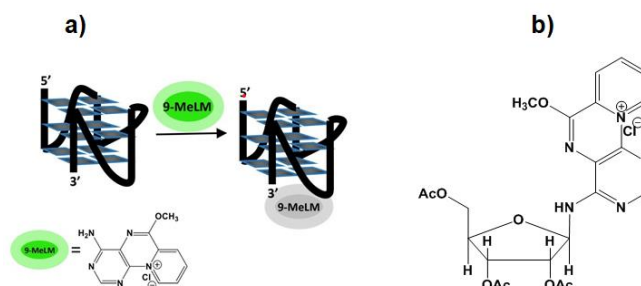
aniojka@amu.edu.pl

²*Zakład Biomolekularnego NMR, ICHBPAN Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań*

Sekwencje bogate w guanozynę mają niezwykłą zdolność tworzenia niekanonicznych struktur znanych jako G-kwadrupleksy (G4). Czteroniciowe struktury G4 powstają z ułożonych w stosy G-kwartetów, które są stabilizowane przez cykliczne wiązania wodorowe typu Hoogsteena. Tworzenie się G4 zaobserwowano w różnych regionach genomu, w tym w telomerach, miejscach promotorów onkogenów i regionach niekodujących.

Dotychczasowe badania skupiają się na identyfikacji i projektowaniu małowymiarowych ligandów zdolnych do interakcji ze strukturami G4. Wykazano, że ligandy mogą indukować, stabilizować lub zakłócać formowanie G4, oferując obiecujące strategie ukierunkowane na działanie terapeutyczne, szczególnie w onkologii. Od pewnego czasu dąży się do poprawy selektywności ligandów względem G-kwadrupleksów o określonej topologii.

Wykazaliśmy, że silnie fluoryzująca, trójpierścieniowa 9-metoksyluminaryna (9-MeLM) może służyć jako selektywny ligand do rozpoznawania równoległych G4 DNA. [1] Wygaszanie fluorescencji 9-MeLM jest w głównej mierze spowodowane interakcją π - π między ligandem a zewnętrzną tetradą równoległej struktury G4 (Rys. 1a). [2]



Rys. 1. Sposób oddziaływania 9-metoksyluminaryny z G4 (a) oraz struktura badanej nukleozydowej pochodnej (b).

Kontynuując, postanowiliśmy zbadać oddziaływanie nukleozydu 9-MeLM, czyli 2',3',5'-tri-O-acetylo-9-metoksyluminaryny (Rys. 1b) z równoległymi G4 utworzonymi przez oligonukleotydy o sekwencjach pochodzących z protoonkogenów *c-MYC* oraz *RET*. W swoich badaniach użyliśmy kilku technik tj. spektroskopii UV-Vis, spektroskopii fluorescencyjnej, spektroskopii dichroizmu kołowego (CD) oraz spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR).

Podziękowanie: Autorzy dziękują Laurze Strzyżewskiej oraz Renacie Cichosz za udział w pomiarach.

1. J. Nowak-Karnowska, A. Głuszyńska, J. Kosman, G. Neunert, A. Dembska, *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 10399.

2. J. Nowak-Karnowska, A. Głuszyńska, J. Kosman, A. Dembska, *Molecules* 2024, 29(16), 3907.

**Laccase-based amperometric biosensor for non-invasive detection
of analytes indicative of metabolic disorders**Olha Demkiv^{a,b}, Nataliya Stasyuk^{a,b}, Mykhailo Gonchar^b, Wojciech Nogala^a^a*Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences,
Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland;*^b*Institute of Cell Biology, National Academy of Sciences of Ukraine,
Drahomanov Str. 14/16, 79005 Lviv, Ukraine;*

odemkiv@ichf.edu.pl

The escalating demand for early and non-invasive diagnosis of metabolic and neuroendocrine disorders necessitates the development of analytical methods that are sensitive, selective, rapid, and cost-effective, while being suitable for routine clinical screening. Analytical biotechnology offers robust solutions by integrating the biorecognition capabilities of enzymes with electrochemical transduction mechanisms for the accurate detection of diagnostically significant metabolites.

Among emerging biomarkers in clinical diagnostics, 5-hydroxyindoleacetic acid (5-HIAA) and 4-hydroxyindole (4-HI) are of particular importance []. These metabolites are indicative of disruptions in serotonin metabolism and tryptophan microbial degradation, respectively. Abnormal urinary concentrations of 5-HIAA and 4-HI have been correlated with pathological conditions such as carcinoid syndrome, depression, gut dysbiosis, and endometriosis. However, conventional chromatographic techniques employed for their quantification are labor-intensive, costly, and demand extensive sample preparation, thereby limiting their applicability in point-of-care diagnostics.

To overcome these limitations, we developed a novel amperometric biosensor utilizing the natural electron transfer mediation capabilities of laccase from indolic substrates to molecular oxygen. The enzyme was immobilized onto a graphite electrode modified with nanoparticle layers, which significantly enhanced both the selectivity and operational stability of the sensor.

The resulting biosensor exhibited high electrocatalytic performance toward both 5-HIAA and 4-HI, characterized by a low detection limit, broad linear dynamic range, and excellent analytical reproducibility. Specifically, the laccase-modified nPtMn/graphite electrode demonstrated a sensitivity of $1900 \pm 9 \text{ A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ for 5-HIAA, with a limit of detection (LOD) of $1.4 \text{ } \mu\text{M}$ and a linear dynamic range of $2 - 50 \text{ } \mu\text{M}$. The sensor successfully quantified 5-HIAA in synthetic urine samples, showing high recovery rates and precision, thereby confirming its substantial potential for non-invasive clinical diagnostics of carcinoid tumors.

This study underscores the feasibility of employing laccase-based amperometric biosensors as versatile tools for metabolite detection. The proposed platform represents a significant contribution to the advancement of real-time, non-invasive diagnostic technologies and demonstrates strong potential for implementation in diverse clinical and biomedical applications.

Acknowledgment: This research was supported by the project NCN SONATA BIS 12 nr 2022/46/E/ST4/00457.

References

1. Sequeira-Antunes B., Ferreira H.A. *Biomedicines*, 2023, 11(4), 1051. [doi.org/10.3390/biomedicines11041051].
2. Franchina M., Cavalcoli F., Falco O., La Milia M., Elvevi A., Massironi S. *Diagnostics*, 2024, 14(12), 1289. [doi.org/10.3390/diagnostics14121289].
3. Talwar C., Davuluri G.V.N., Kamal A.H.M., Coarfa C., Han S.J., Veeraragavan S., Kommagani R. *Med*, 2025, 6(2). [doi:10.1016/j.medj.2024.09.006].



**Glikozydy eugenolu, mentolu i cytronelolu
jako proaromaty o przedłużonym działaniu i właściwościach
przeciwdrobnoustrojowych aktywowane w jamie ustnej**

Mariusz Dziadas

Monoterpeny i związki fenolowe, takie jak eugenol, mentol i cytronelol, wykazują silne działanie antybakteryjne, przeciwzapalne oraz odświeżające, jednak ich wysoka lotność ogranicza czas działania. W przedstawionym badaniu zsyntetyzowano ich glikozydy β -D-glukopiranozyłowe, które zachowują się jako proaromaty – biologicznie nieaktywne formy, ulegające enzymatycznej aktywacji w jamie ustnej człowieka.

Badania *in vivo* i *in vitro* wykazały, że enzymy mikroflory jamy ustnej (β -glukozydazy) efektywnie hydrolizują te glikozydy, uwalniając aglikony bezpośrednio na powierzchni języka. Uwalnianie eugenolu, mentolu i cytronelolu przebiegało stopniowo, prowadząc do przedłużonego działania sensorycznego oraz obserwowalnej redukcji liczby bakterii w jamie ustnej.

Zaproponowane podejście może znaleźć zastosowanie w produktach stomatologicznych, doustnych preparatach antyseptycznych oraz żywności funkcjonalnej, oferując nową strategię przedłużonego i miejscowego uwalniania bioaktywnych związków aromatycznych.

Słowa kluczowe: glikozydy monoterpenowe, enzymatyczna hydroliza, ślina, proaromaty, eugenol, mentol, cytronelol, β -glukozydaza



Wpływ rozpuszczalnika na stopień wbudowania kwasu 10-oksostearynowego do lecytyny sojowej w reakcji enzymatycznej acydolizy

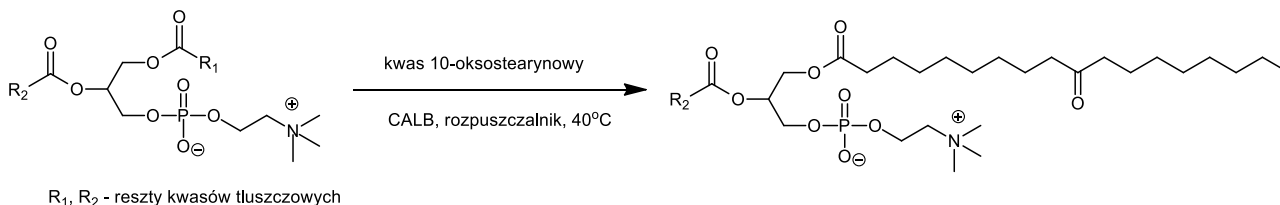
Witold Gładkowski, Anna Chojnacka, Natalia Niezgoda, Yanina Pavlus

Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Katedra Chemii Żywności i Biokatalizy,
ul. Norwida 25, 50-375 Wrocław

witold.gladkowski@upwr.edu.pl

Fosfolipidy posiadają charakterystyczne właściwości powierzchniowo czynne, dzięki którym są wykorzystywane w przemyśle spożywczym, paszowym, kosmetycznym i farmaceutycznym (1). Właściwości fizykochemiczne fosfolipidów można modyfikować poprzez katalizowane enzymatycznie zmiany składu kwasów tłuszczowych, rozszerzając możliwość ich zastosowań jako emulgatorów.

Jednym z zadań w ramach projektu INBIOWAL jest wykorzystanie procesów enzymatycznych do biowaloryzacji lipidów izolowanych produktów ubocznych i odpadowych przemysłu olejarskiego generowanych podczas rafinacji olejów roślinnych. W ramach zadania prowadzone są badania nad uzyskaniem nowych, funkcjonalnych fosfolipidów zawierających w swoim składzie reszty hydroksy- i oksokwasów, uzyskane uprzednio w procesach chemoenzymatycznych zawartych w produktach odpadowych z naturalnych kwasów tłuszczowych takich jak kwas oleinowy czy linolowy (2). Tak zmodyfikowane fosfolipidy ze względu na większą w stosunku do wyjściowych polarność reszt acylowych, charakteryzują się odmiennymi parametrami fizykochemicznymi, takimi jak większa zdolność do redukcji krytycznego stężenia miceli (CMC) czy napięcia powierzchniowego, co wpływa na ich właściwości funkcjonalne ważne w technologii żywności (3).



Rys. 1. Reakcja enzymatycznej acydolizy fosfatydylocholiny sojowej kwasem 10-oksostearynowym katalizowana przez lipazę B z *Candida antarctica*.

W omawianych badaniach modelowych substrat stanowiła komercyjnie dostępna lecytyna sojowa, zawierająca prawie czystą fosfatydylocholinę (PC). Wstępne eksperymenty koncentrowały się na procesie enzymatycznej acydolizy PC kwasem 10-oksostearynowym katalizowanym przez lipazę B z *Candida antarctica* (Rys.1). Szczególną uwagę poświęcono wpływowi różnych rozpuszczalników stosowanych w tej reakcji na poziom wbudowania kwasu do cząsteczki fosfolipidu.

Podziękowanie: Badania sfinansowała Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej (NAWA), w ramach projektu INBIOWAL BNI/PST/2023/1/00046.

1. W.V. Nieuwenhuyzen J. Am. Oil Chem. Soc. 1981, 58, 886.
2. S. Serra, D. De Simeis, S. Marzorati, M. Valentino Catalysts 2021, 11, 1051.
3. S. Das, D.K. Bhattacharyya J. Am. Oil Chem. Soc. 2006, 12, 1015

Próby zastosowania N-metylowanych analogów rdzeni amyloidogennych insuliny jako związków hamujących agregację białek odpowiedzialnych za rozwój chorób neurodegeneracyjnych

Patrycja Grabarczyk, Joanna Lewandowska, Justyna Fraczyk, Beata Kolesińska

Instytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

250902@edu.p.lodz.pl

Choroby neurodegeneracyjne stanowią narastający problem zdrowotny i społeczny na całym świecie, zwłaszcza w starzejących się społeczeństwach. W 2021 roku aż 3,4 miliarda osób (43,1% globalnej populacji) cierpiało na choroby neurodegeneracyjne. Choroby te były przyczyną 11,1 miliona zgonów w 2021 roku. Przewiduje się, że do 2050 roku liczba przypadków zaburzeń mózgu (w tym chorób neurodegeneracyjnych) wzrośnie do 4,9 miliarda, co oznacza wzrost o 22% w stosunku do 2021 roku. Choroby neurodegeneracyjne, takie jak choroba Alzheimera, Parkinsona czy stwardnienie zanikowe boczne (ALS), związane są z patologiczną agregacją białek i odkładaniem struktur amyloidowych w ośrodkowym układzie nerwowym [1]. Kluczową rolę w patogenezie tych schorzeń błędne fałdowanie białek i tworzenie nierozpuszczalnych struktur β -kartki. Z tego powodu choroby charakteryzujące tworzeniem się nierozpuszczalnych depozytów amyloidowych określane są jako amyloidozy lub choroby konformacyjne. Tworzenie struktur β -kartki towarzyszy tym chorobom niezależnie od struktury aminokwasowej białka [2]. Celem realizowanych w Instytucie Chemii Organicznej PŁ badań było sprawdzenie, czy możliwe jest zastosowanie peptydowych inhibitorów agregacji insuliny, białka które również ulega agregacji, do zahamowania procesu agregacji białek odpowiedzialnych za rozwój chorób neurodegeneracyjnych. Białkami tymi są 1-42 β -amyloid, α -synukleina oraz dysmutaza ponadtlenkowa (SOD1) [3, 4]. Z uwagi na fakt, że N-metylowane analogii rdzeni amyloidogennych insuliny (A13-19 LYQLENY, B12-17 VEALYL) hamują agregację insuliny [5] podjęto próby sprawdzenia, czy będą one zdolne hamować agregację rdzenia amyloidogennych 1-42 β -amyloid oraz natywnego 1-42 β -amyloid.

W pierwszym etapie badań otrzymane zostały $^{12}\text{VEA}(\text{N-Me})\text{LYL}^{17}$, $^{12}\text{VEAL}(\text{N-Me})\text{YL}^{17}$, $^{12}\text{VE}(\text{N-Me})\text{ALYL}^{17}$, $^{12}\text{VE}(\text{N-Me})\text{AL}(\text{N-Me})\text{YL}^{17}$. Peptydy otrzymano na fazie stałej stosując triazynowe odczynniki kondensujące [6], a ich struktury i czystość potwierdzono techniką LC-MS. N-metylowane fragmenty łańcucha B insuliny zostały zastosowane do zbadania zdolności hamowania agregacji rdzeni amyloidogennych 1-42 β -amyloidu 7–21 oraz 30–36/38–42 oraz natywnego 1-42 β -amyloidu. Zdolność hamowania agregacji oceniano przy użyciu testów opartych na barwieniu czerwienią Kongo (pomiar UC-Vis), tioflawiny T (intensywność fluorescencji) oraz technik mikroskopowych.

Podziękowanie: Badania prowadzone w ramach programu E²TOP Politechniki Łódzkiej. Wsparcie finansowe dla Patrycji Grabarczyk

1. C. Soto, S. Pritzkow, *Nat. Neurosci.* 2018, 21, 1332–1340.
2. F. Chiti, C.M. Dobson, *Annu. Rev. Biochem.* 2017, 86, 27–68.
3. D.J. Selkoe, J. Hardy, *EMBO Mol. Med.* 2016, 8, 595–608.
4. T.P.J. Knowles, M. Vendruscolo, C.M. Dobson, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* 2014, 15, 384–396.
5. M. Świontek., J. Waśko, J. Fraczyk, K. Gałęcki, Z.J. Kamiński, B. Kolesińska, *Molecules*, 2019, 24, 3706, 1-20.
6. B. Kolesińska, K.K. Rożniakowski, J. Fraczyk, I. Relich, A.M. Papini, Z.J. Kamiński, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 401-408.

Mikrosystemy do selekcji plemników: porównanie efektywności chemotaksji i termotaksji

Magdalena Gapińska^{1,3}, Filip Kozłowski¹, Kamil Żukowski², Weronika Pietrzyk¹,
Monika Wcisło³, Ilona Grabowska-Jadach¹

¹*Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Biotechnologii Medycznej,
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa,*

²*Politechnika Warszawska, Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii CEZAMAT, Poleczki 19,
02-822 Warszawa*

³*Fertina – Klinika leczenia niepłodności, Dzika 15 lok CU4, 00-172 Warszawa*

ilona.jadach@pw.edu.pl

Selekcja plemników stanowi istotny etap w procedurach wspomaganego rozrodu, takich jak zapłodnienie in vitro (IVF) oraz docytoplazmatyczna iniekcja plemnika (ICSI). Tradycyjnie stosowane metody, m.in. swim-up oraz wirowanie w gradiencie gęstości [1,2], pomimo relatywnej prostoty, obarczone są istotnymi ograniczeniami, takimi jak indukcja stresu oksydacyjnego [3] oraz niewystarczająca zdolność do efektywnej selekcji plemników o wysokim potencjale rozrodczym. W odpowiedzi na te wyzwania rozwijane są rozwiązania oparte na technologii mikroprzepływowej [4], które umożliwiają prowadzenie selekcji w warunkach lepiej odzwierciedlających środowisko fizjologiczne ludzkiego układu rozrodczego.

Celem niniejszego badania było porównanie skuteczności selekcji plemników prowadzonej w mikrosystemach z wykorzystaniem dwóch mechanizmów kierunkowego ruchu: termotaksji (ruch w kierunku wyższej temperatury) oraz chemotaksji (ruch w kierunku wyższego stężenia chemoatraktanta). W dwóch niezależnych eksperymentach, wykorzystano mikrosystemy z mikrokanalami o zróżnicowanej geometrii oraz zastosowano odpowiednie bodźce: gradient temperatury (35–37°C) lub gradient stężeń progesteronu (10–100 pM).

W przypadku selekcji opartej na chemotaksji, dodatek 100 pM progesteronu skutkował wzrostem odsetka plemników o ruchliwości progresywnej z 45% (bez dodatku) do 68%, oraz zwiększeniem ich żywotności z 61% do 74%. W przypadku mikrosystemów, w których selekcja oparta była na termotaksji stwierdzono, że zastosowany gradient temperatury spowodował wzrost odsetka komórek o ruchliwości progresywnej z 47% do 66% oraz wzrost populacji plemników żywych z 59% do 72%. Otrzymane wyniki potwierdzają, że zarówno chemotaksja, jak i termotaksja mogą być skutecznie wykorzystywane w projektowaniu mikrosystemów przeznaczonych do selekcji plemników o wysokim potencjale rozrodczym.

Choć skuteczność obu podejść była porównywalna (wzrost ruchliwości progresywnej o ok. 20 punktów procentowych i żywotności o ok. 13 punktów procentowych), chemotaksja z wykorzystaniem progesteronu wykazywała nieco wyższą efektywność selekcji. Wyniki te dostarczają cennych informacji dla rozwoju metod wspomaganego rozrodu z wykorzystaniem technologii mikroprzepływowych.

1. S.C. Esteves, F. Sánchez-Martín, P. Sánchez-Martín, D.T. Schneider, J. Gosálvez, Asian Journal of Andrology 2015, 17, 616–624.

2. R. Henkel, Asian Journal of Andrology 2012, 14, 260–269.

3. A. Agarwal, G. Virk, C. Ong, S.S. du Plessis, World Journal of Men's Health 2014, 32, 1–17.

4. S. Knowlton, M. Sadasivam, S. Tasoglu, Trends in Biotechnology 2015, 33, 221–229.

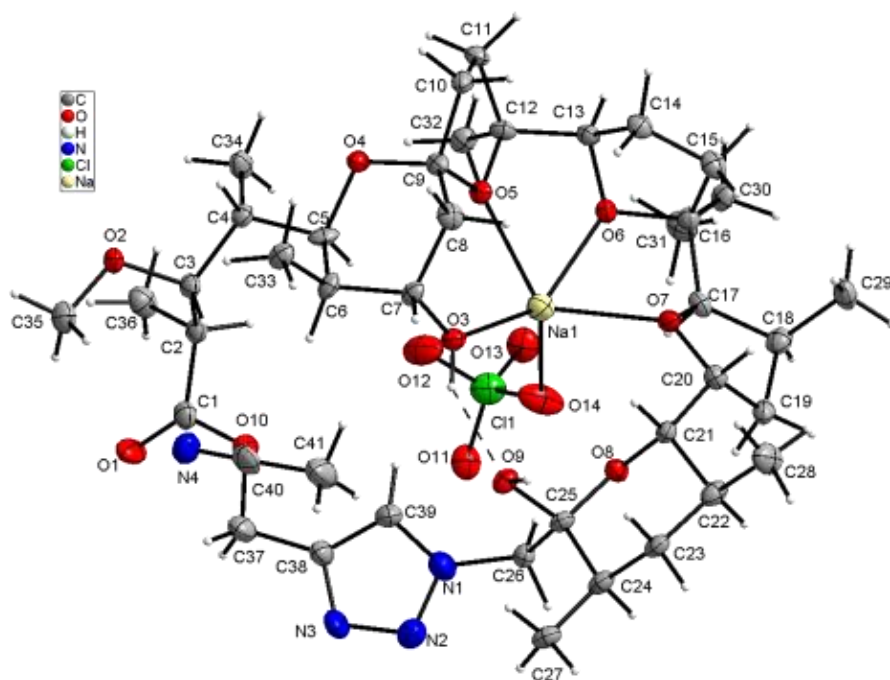
Nowe podejście do cyklizacji jonoforów polieterowych

Robert Graniczny^a, Michał Sulik^a, Jan Janczak^b, Dagmara Kłopotowska^c,
Joanna Wietrzyk^c, Adam Huczyński^a^a Zakład Chemii Medycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu
Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,^b Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław,^c Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej im. Ludwika Hirszfelda PAN,
Rudolfa Weigla 12, 53-114 Wrocław

robgra1@st.amu.edu.pl

Monenzyna należy do grupy związków pochodzenia naturalnego nazywanych jonoforami polieterowymi. Są to cząsteczki zdolne do kompleksowania a następnie transportowania kationów metali przez błony biologiczne, co zaburza naturalny gradient stężeń jonów w środowisku komórkowym. Prowadzi to do przejścia komórki na szlak programowanej śmierci (apoptozy)^[1].

Dzięki występowaniu wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych, monenzyna przyjmuje strukturę pseudocykliczną. Interesującym i słabo rozwiniętym kierunkiem modyfikacji monenzyny jest jej cyklizacja, która umożliwiłaby zmianę jej właściwości strukturalnych, a w konsekwencji zdolności kompleksotwórczych i właściwości biologicznych. Jak dotąd otrzymaliśmy cykliczne pochodne monenzyny na drodze reakcji klik (**Rysunek 1**) oraz laktamizacji^[2]. Następnym krokiem jest przeprowadzenie makrocyklizacji za pomocą koniugacji z aminokwasami oraz reakcji Ugi'ego.



Rysunek 1. Przykładowa cykliczna pochodna monenzyny otrzymana w reakcji klik^[2]

Podziękowanie: Badania finansowane przez Inicjatywę Doskonałości – Uczelnia Badawcza w ramach projektu Study@research 155/34/UAM/0036.

1. Łowicki, D.; Huczyński, A. *Sci. World J.* **2013**, 2013, 742149.

2. Sulik, M.; Graniczny, R.; Janczak, J.; Kłopotowska, D.; Wietrzyk, J.; Huczyński, A. *J. Org. Chem.* **2025**, 90 (3), 1344–1353.

Projektowanie inhibitorów metalo-beta-laktamaz

Msanif Msanif, Rafał Latajka, Michał Jewgiński

*Katedra Chemii Bioorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

michal.jewginski@pwr.edu.pl

Metalo- β -laktamazy (M β L) to grupa enzymów zależnych od cynku, odpowiedzialnych za lekooporne właściwości bakteryjnej na niemal wszystkie antybiotyki β -laktamowe, w tym penicyliny, cefalosporyny i karbapenemy, z których te ostatnie są lekami ostatniej szansy w leczeniu zakażeń bakteriami wielolekoopornymi [1]. Warianty takie jak New Delhi Metallo- β -laktamaza-1 (NDM-1) i kodowana przez Verona Integron Metallo- β -laktamaza-1 (VIM-1) wyłoniły się jako główne zagrożenia ze względu na ich szerokie profile substratowe i szybkie globalne rozpowszechnienie, włączając w to transfer pomiędzy różnymi rodzajami bakterii [2].

Peptydomimetyki, syntetyczne związki, które naśladują struktury peptydowe, są obiecującymi kandydatami do hamowania NDM-1 ze względu na ich zwiększoną stabilność metaboliczną i wysoką specyficzność docelową [3]. Pilna potrzeba skutecznych inhibitorów M β L zwróciła uwagę na peptydomimetyki, czyli cząsteczki inżyneryjne, które powielają strukturalne cechy peptydów, oferując jednocześnie lepsze właściwości farmakokinetyczne i odporność na degradację enzymatyczną [4].

W tym badaniach wskażemy na istotną rolę metod obliczeniowych, w tym dokowania molekularnego i obliczeń swobodnej energii (MM/GBSA), we wspomaganiu projektowania tej klasy inhibitorów oparciu o strukturę wybranych celów molekularnych. Techniki *in silico* umożliwiają modelowanie o wysokiej wierności oddziaływań wiążących ligand-enzym, szczególnie w konserwatywnym miejscu enzymu zawierającym jon cynku, usprawniając tym samym optymalizację inhibitora, jednocześnie minimalizując wysiłki związane z eksperymentalnymi badaniami przesiewowymi [5]. Zastosowanie metod obliczeniowych do przesiewowego badania oddziaływań białko-inhibitor oferuje realną drogę terapeutyczną w projektowaniu inhibitorów metalo- β -laktamaz..

1. Nahar et al. (2024), J. Clin. Med., 13, 4199.
2. Shakil et al. (2011), J. Chemother., 23, 263–275.
3. Lenci & Trabocchi (2020), Chem. Soc. Rev., 49, 3262–3277.
4. Ben Abderrazek et al. (2024), Molecules, 29, 1431.
5. Palica et al. (2023), RSC Med. Chem., 14, 2277–2300. A. Abacki, Pol. J. Chem. 2005, 77, 2405 Literatura:

**Nowe polimerowe nośniki 5-fluorouracylu - synteza,
badania strukturalne i farmaceutyczne**

Karolina Kędra¹, Marcin Sobczak², Adam Kasiński², Rafał Wyrębiak², Joachim Frankowski²,
Matylda Kurzątkowska², Ewa Olędzka²

¹Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, 01-224 Warszawa, ul. Kasprzaka 44/52,

²Warszawski Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii
Farmaceutycznej i Biomateriałów, 02-097 Warszawa, ul. Banacha 1

kkedra@ichf.edu.pl

Pomimo znacznego postępu chemii medycznej, farmacji i inżynierii biomateriałów, leczenie chorób nowotworowych wciąż stanowi ogromne wyzwanie. Według WHO w 2020 roku prawie 10 mln ludzi zmarło z powodu nowotworów. W Polsce, według Głównego Urzędu Statystycznego, nowotwory stanowią drugą najczęstszą przyczynę śmierci. Powstawanie oraz rozwój nowotworu to złożony proces, na który ma wpływ wiele czynników, co znacząco utrudnia dobór odpowiedniej terapii.

5-Fluorouracyl (5-FU), antymetabolit typu analogu pirymidyny, jest jednym z najszerzej stosowanych leków chemioterapeutycznych przeciwnowotworowych. 5-FU jest stosowany w leczeniu raka piersi, raka jelita grubego i odbytnicy, raka przewodu pokarmowego, raka głowy i szyi oraz raka jajnika. Skuteczność terapeutyczna i bezpieczeństwo 5-FU podawanego konwencjonalnymi metodami są ograniczone. Ze względu na ten problem znaczną uwagę poświęca się obecnie badaniom nad polimerowymi systemami dostarczania leków (DDSs) [1-3].

Głównym celem naszych badań było opracowanie metody otrzymywania nowych polimerowych nośników jako wysoce kontrolowanych DDSs zawierających 5-FU. W niniejszej pracy przedstawione zostaną wyniki badań nad otrzymywaniem wspomnianych DDSs.

W pierwszym etapie otrzymano składniki poliestrowe wykorzystując proces polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP) estrów cyklicznych (m.in. ϵ -kaprolaktonu i rac-laktydu). Proces ROP przeprowadzono w obecności enzymów jako katalizatorów. W drugim etapie otrzymano DDSs z wcześniej zsyntetyzowanych poliestrów, dioli, trioli oraz różnych diizocyjanianów. Struktura otrzymanych nośników polimerowych została potwierdzona metodami spektroskopowymi (NMR i FTIR). Przeprowadzone wstępne badania biologiczne wykazały brak cyto- i genotoksyczności otrzymanych biomateriałów. Przeprowadzono testy uwalniania 5-FU z otrzymanych DDSs. Dane eksperymentalne uzyskane w testach uwalniania 5-FU z otrzymanych nośników dopasowano do modeli kinetycznych zerowego i pierwszego rzędu oraz model Higuchiego i Korsmeyera-Peppasa.

Najważniejsze wnioski są następujące:

- ✓ kinetyka uwalniania 5-FU z otrzymanych DDSs zależy głównie od rodzaju poliestru i stechiometrii poliestrów, dioli, trioli i diizocyjanianów w syntezie biomateriałów;
- ✓ kinetyka uwalniania substancji leczniczej wzrasta wraz ze zmniejszeniem średniej masy molowej poliestrów;
- ✓ 5-FU uwalnia się regularnie z otrzymanych DDSs z kinetyką zbliżoną do kinetyki zerowego rzędu;
- ✓ nie obserwuje się zjawiska „burst release” 5-FU;

1. M. Sobczak, Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 4421.

2. M. Sobczak, et al., Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 8181.

3. A. Kasiński, et al., Int. J. Nanomed. 2020, 15, 4541.

Mikrobiologiczna biotransformacja związków prochiralnych

Renata Kołodziejka¹, Antoni Godlewski^{2,3}, Julia Kuk², Hanna Pawluk¹,
Agnieszka Tafelska-Kaczmarek⁴, Krzysztof Sergot⁵, Karolina Korczak³,
Aleksandra Kopa³, Renata Studzińska⁶, Alina Woźniak¹

¹Katedra Biologii i Biochemii Medycznej, Collegium Medicum w Bydgoszczy, Uniwersytet Mikołaja
Kopernika w Toruniu; renatak@cm.umk.pl

²SKN Biochemii i Chemii Bioorganicznej, Katedra Biologii Medycznej i Biochemii, Collegium Medicum
w Bydgoszczy, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

⁵SKN Immunologii Komórkowej, Katedra Immunologii, Collegium Medicum w Bydgoszczy, Uniwersytet
Mikołaja Kopernika w Toruniu

⁴Katedra Chemii Organicznej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

⁵Instytut Chemii Radiacyjnej Stosowanej, Laboratorium Laserowej Spektroskopii Molekularnej,
Politechnika Łódzka

⁶Katedra Chemii Organicznej, Collegium Medicum, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Rozwój zrównoważonych procesów pochodzenia biologicznego w syntezie związków organicznych zyskuje coraz większe znaczenie w obliczu globalnych wyzwań środowiskowych, takich jak zmiany klimatyczne, zanieczyszczenie ekosystemów oraz wyczerpywanie się zasobów nieodnawialnych. Tradycyjne metody syntezy chemicznej, choć skuteczne, często wymagają stosowania toksycznych rozpuszczalników, wysokich temperatur i ciśnień, a także generują duże ilości odpadów chemicznych. W tym kontekście biokataliza stanowi atrakcyjną i przyjazną dla środowiska alternatywę, charakteryzującą się wyjątkową efektywnością w łagodnych warunkach. Ponadto wysoka selektywność biokatalizy — w tym regio-, chemo-, diastereo- i enancjoselektywność — jest bardzo pożądana w syntezie chemicznej i przynosi korzyści, takie jak ograniczone użycie grup ochronnych, zminimalizowane reakcje uboczne, łatwiejsze oddzielanie produktów oraz mniejsze obciążenie środowiskowe.

Zastosowanie całych komórek mikroorganizmów — zamiast izolowanych enzymów — dodatkowo upraszcza procesy technologiczne, ponieważ komórki mogą samodzielnie wytwarzać potrzebne kofaktory, regenerować je w toku reakcji oraz chronić enzymy przed denaturacją. Takie podejście jest szczególnie korzystne w syntezie związków optycznie czynnych, które mają kluczowe znaczenie w przemyśle farmaceutycznym, agrochemicznym i kosmetycznym.

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono enancjoselektywną reakcję desymetryzacji prochiralnych *N*-fenacylowych pochodnych pirymidynowych. Do przeprowadzenia procesu wykorzystano biologiczne systemy katalityczne, żywe kultury mikroorganizmów grzybowych, takich jak drożdże *Saccharomyces cerevisiae* oraz preparat mikrobiologiczny Blossom Protect zawierający szczepy grzybów *Aureobasidium pullulans*.

Proces biotransformacji został zoptymalizowany pod kątem kilku istotnych parametrów wpływających na jego efektywność: stężenia substratu, wartości pH środowiska reakcyjnego, temperatury oraz rodzaju użytego biokatalizatora. Przeprowadzono szereg eksperymentów mających na celu wyznaczenie optymalnych warunków prowadzenia reakcji, umożliwiających uzyskanie produktu o wysokiej czystości enancjomerycznej oraz dobrej konwersji substratu. W toku badań wykazano, że obydwa systemy umożliwiły efektywną bio redukcję karbonylowej grupy ketonowej w badanych substratach z uzyskaniem produktu o wysokiej czystości enancjomerycznej, sięgającej do 99% ee.

Podsumowując, biokataliza i biotransformacje z udziałem mikroorganizmów wpisują się w ideę zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju, oferując nowoczesne rozwiązania dla przemysłu chemicznego, które pozwalają na ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko naturalne, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej efektywności i selektywności syntez chemicznych.

Synteza wybranych eterów oksymów pochodnych 1-indanonu i 1-tetralonu o potencjalnej aktywności biologicznej

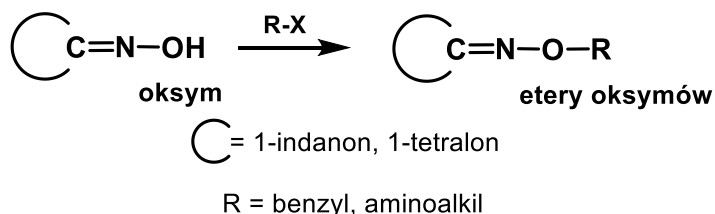
Tomasz Kosmalski, Renata Studzińska

Wydział Farmaceutyczny Collegium Medicum UMK, Katedra Chemii Organicznej, Bydgoszcz, ul. Jurasza 2

tkosm@cm.umk.pl

Etery oksymów to związki posiadające wbudowane ugrupowanie $>C=N-O-R$. Wykazują one zróżnicowaną aktywność biologiczną, np. aktywność przeciwgrzybiczą, przeciwbakteryjną, przeciwnowotworową, przeciwzapalną i inne. Przykładowymi lekami, należącymi do grupy eterów oksymów są: oksykonazol (lek przeciwgrzybiczy), fluwoksamina (lek przeciwdepresyjny), czy ridogrel (lek trombolityczny) [1,2].

Jedną z metod otrzymywania eterów oksymów jest reakcja oksymów (pochodnych ketonów lub aldehydów) z odpowiednimi halogenkami alkilowymi, aminoalkilowymi lub benzyłowymi w obecności zasady.



Rys. 1. Ogólna metoda syntezy eterów oksymów ketonów 1-indanonu lub 1-tetralonu

Wśród ketonów cyklicznych, interesującymi związkami są 1-indanon i 1-tetralon. Wiele ich pochodnych wykazuje szereg interesujących aktywności biologicznych, np. przeciwpasożytnicze, adrenergiczne, przeciwnowotworowe i przeciwgrzybicze [3,4]. Włączenie do struktury ketonów cyklicznych ugrupowania eterowego oksymu może istotnie wpłynąć na aktywność biologiczną otrzymywanych związków.

W niniejszej pracy podjęto syntezę 9 nowych eterów benzyłowych i aminoalkilowych, pochodnych oksymu 1-indanonu i oksymu 1-tetralonu. Związki te otrzymano z dobrymi wydajnościami i wysokimi czystościami. Budowę otrzymanych produktów potwierdzono analizami ^1H i ^{13}C NMR. Produkty finalne wykazują potencjalną aktywność biologiczną, m.in. przeciwniedokrwienną, a także przeciwdepresyjną. [5].

1. T. Kosmalski, D. Kupczyk, Sz. Baumgart, R. Paprocka, R. Studzińska, *Molecules* 28 (2023) 5041.
2. A. Zejc, M. Gorczyca, *Chemia leków*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL 2004.
3. M. Caputto, A. Cicarelli, F. Frank, A. Moglioni et al., *Eur. J. Med. Chem.*, 2012, 55, 153.
4. A. Aboaraia, B. Makowski, A. Bahja, D. Prosser et al., *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, 45, 4427.
5. PASS online

Wpływ modyfikacji strukturalnych w obrębie cząsteczki związku flawonoidowego na jego aktywność przeciwdrobnoustrojową

Agnieszka Krawczyk-Łebek, Barbara Żarowska, Tomasz Janeczko, Edyta Kostrzewa-Susłow

Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności

agnieszka.krawczyk-lebek@upwr.edu.pl

Związki flawonoidowe są powszechnie znane ze swoich licznych właściwości biologicznych, w tym właściwości antyoksydacyjnych, przeciwzapalnych, przeciwdrobnoustrojowych oraz przeciwnowotworowych. Spośród szerokiej gamy struktur flawonoidowych, na szczególną uwagę zasługują pochodne z atomami chloru przyłączonymi do rdzenia flawonoidowego. Jednym z przykładów takich pochodnych jest chlorflawonina, izolowana z endofitycznych grzybów strzępkowych z gatunku *Mucor irregularis*, która wykazuje silne działanie przeciwdrobnoustrojowe wobec prątków gruźlicy *Mycobacterium tuberculosis*¹. Chlorowane flawonoidy występują jednak w naturze rzadko i są słabo poznane. Dostępne dane literaturowe wskazują na ich znaczący potencjał przeciwdrobnoustrojowy, przeciwzapalny i immunomodulacyjny.

Metody chemiczne mogą być wykorzystane do uzyskania flawonoidów z podstawnikami chlorowymi i hydroksylowymi. Za pomocą tych metod zsyntetyzowano szereg związków o różnej strukturze, a następnie oceniono ich działanie przeciwdrobnoustrojowe wobec bakterii Gram-dodatnich, Gram-ujemnych oraz drożdży.

Uzyskane wyniki wskazują, że na aktywność przeciwdrobnoustrojową pochodnych flawonu wpływa obecność atomów chloru i grup hydroksylowych, ich ilość oraz położenie w strukturze flawonoidowej. Chlorowanie w pozycjach 6 i 4' rdzenia flawonoidowego znacząco zwiększa skuteczność przeciwdrobnoustrojową w porównaniu do niezmodyfikowanego flawonu, podczas gdy chlorowanie naturalnych flawonoidów (kemferol, kwercetyna) prowadzi do pogorszenia ich aktywności przeciwdrobnoustrojowej.

Podziękowanie: Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego nr 2021/41/N/NZ9/01195 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki oraz w wyniku realizacji projektu badawczego o numerze N060/0007/23 finansowanego przez Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu.

1. N. Rehberg, H. S. Akone, T. R. Ioerger, G. Erlenkamp, G. Daletos, H. Gohlke, P. Proksch, R. Kalscheuer. ACS Infect. Dis. 2018, 4 (2), 123–134

Powstawanie i stabilność mieszanych kompleksów Cu(I)/Zn(II) z ludzką metalotioneiną 4

Weronika Leszczyńska, Artur Krężel

*Zakład Chemii Biologicznej, Wydział Biotechnologii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14a,
50-383 Wrocław, Polska*

weronika.leszczynska@uwr.edu.pl, artur.krezel@uwr.edu.pl

Miedź oraz cynk są metalami niezbędnymi do prawidłowego funkcjonowania organizmów. Białkiem zaangażowanym w utrzymanie odpowiedniego stężenia tych jonów metali są metalotioneiny (MT). MT stanowią rodzinę niskocząsteczkowych molekuł zbudowanych z 61–68 reszt aminokwasowych, charakteryzujących się wysoką zawartością cysteiny (~30%) oraz brakiem reszt aromatycznych [1,2]. U ssaków wyróżnia się cztery główne izoformy: MT1–MT4. MT1 i MT2 występują we wszystkich tkankach, natomiast ekspresja MT3 i MT4 jest tkankowo specyficzna – odpowiednio dla ośrodkowego układu nerwowego i nabłonka skóry. Poza utrzymywaniem homeostazy Zn(II) i Cu(I), MT detoksyfikują organizmy z jonów metali toksycznych, takich jak Cd(II), szczególnie w warunkach stresu oksydacyjnego. Metalotioneiny koordynują jony metali dwuwartościowych, np. Zn(II) w geometrii tetraedrycznej, tworząc dwa klastry: M_4Cys_{11} (α) i M_3Cys_9 (β). Jony Cu(I) natomiast wiązane są w geometrii dygonalnej lub trygonalnej [1,3]. Izoforma MT3 jest obecnie szeroko badana pod kątem interakcji z jonami Cu(I) i Cu(II), natomiast sposób wiązania oraz charakterystyka powstających kompleksów miedziowych oraz mieszanych miedziowo-cynkowych z MT4 wymaga dalszych badań [4]. Do charakterystyki oddziaływań jonów Cu(I), Cu(II) oraz Zn(II) z MT4, ludzka rekombinowana MT4 została wyprodukowana w systemie bakteryjnym *E. coli* w systemie IMPACT. Białko zostało następnie zredukowane, oczyszczone za pomocą SEC i zrekonstruowane jonami Zn(II). Badanie oddziaływań MT4 z jonami miedzi prowadzone było w warunkach beztlenowych (komora rękawicowa), aby uniknąć utlenienia jonów Cu(I) i białka, z użyciem metod spektroskopowych (UV-vis, CD). Do określenia powinowactwa Cu(I)/Cu(II) w kompleksach homo- oraz heterometalicznych wykorzystano chromoforowe chelatory miedziowe–BCS i BCA. Otrzymane wyniki wykazały, że jony Cu(I) wiążą się MT4 z bardzo wysokim powinowactwem z jednoczesnym wypieraniem jonów Zn(II), tworząc mieszane kompleksy miedziowo-cynkowe. Metalotioneina 4 wiąże do 13 jonów miedzi (I) w dwóch domenach: Cu_6Cys_9 (domena β) oraz Cu_7Cys_{11} (domena α). Wnioski te wskazują na znaczącą rolę MT4 w homeostazie jonów Cu(I)/Cu(II) w komórkach nabłonkowych oraz stanowią podstawę do dalszych badań nad mechanizmami metalacji i funkcją MT4 w komórkach ssaczy.

Podziękowania dla Narodowego Centrum Nauki (grant Opus 2021/43/B/NZ1/02961 do A.K.) za wsparcie finansowe.

1. A. Krężel, W. Maret, Chem. Rev. **2021**, 121, 23, 14594–14648
2. J.S. Calvo, V.M. Lopez, G. Meloni. Metallomics, **2018**, 10, 1777-1791
3. Tio, L.; Villarreal, L.; Atrian, S.; Capdevila, M. J. Biol. Chem. **2004**, 279, 24403–24413
4. M.D. Peris-Díaz, A. Barkhanskiy, E. Liggett, P. Barran, A. Krężel, Chem Commun (Camb). **2023**, 59, 4471–4474.

Szybka i ultraczuła analiza ilościowa metalotionein oraz fitochelatyn przy użyciu fluorescencyjnych sond biarseniowych

Adam Pomorski^a, Sylwia Wu^a, Michał Tracz^b, Katarzyna Piekarowicz^c, Artur Krężel^a

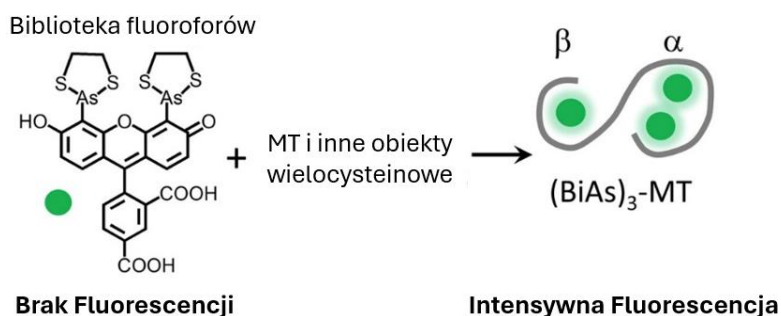
^a*Zakład Biologii Chemicznej, Wydział Biotechnologii, Uniwersytet Wrocławski,
F. Joliot-Curie 14a, 50-383, Wrocław.*

^b*Laboratorium Spektrometrii Mas Białek, Wydział Biotechnologii, Uniwersytet Wrocławski,
F. Joliot-Curie 14a, 50-383, Wrocław.*

^c*Laboratorium Białek Jądrowych, Wydział Biotechnologii, Uniwersytet Wrocławski,
F. Joliot-Curie 14a, 50-383, Wrocław*

adam.pomorski@uwr.edu.pl, artur.krezel@uwr.edu.pl

Metalotioneiny (MT) odgrywają kluczową rolę w utrzymaniu prawidłowej homeostazy jonów Zn(II) i Cu(I), a także regulują potencjał redoks komórek.[1] Są zaangażowane w oporność nowotworów na leki oparte o *cis*-platynę i usuwanie toksycznych jonów metali. Na przestrzeni lat opracowano wiele metod ich detekcji, jednak często są one problematyczne ze względu na niską czułość, długie przygotowywanie próbek lub zmienność partii przeciwciał. Przedstawimy pierwsze zastosowanie fluorescencyjnej sondy biarseniowej CrAsH-EDT₂ do specyficznego i ultraczułego wykrywania ludzkich i ślimaczych MT, ich domen, a także roślinnej fitochelatyny PC4. Kompleksy typu sonda – cel molekularny badano za pomocą spektrofлуorymetrii i spektrometrii masowej. Kluczową zaletą naszej metody jest to, że nadmiar sondy nie musi być usuwany przed pomiarem, ponieważ niezwiązany barwnik jest praktycznie niefluorescencyjny. Opracowaliśmy protokoły wykrywania MT w różnych testach opartych o pomiary w kuwecie, SDS-PAGE i elektroforezę kapilarną w próbkach od czystych białek do lizatów komórkowych. Granica wykrywalności (ang. LOD) to jedynie 100 fg dla ludzkiego MT2. Nasze wyniki ukazują, wszechstronność i łatwość zastosowania opracowanej metody, która może być dostosowana do detekcji i ilościowej analizy innych białek i peptydów z motywami wielocysteinowymi.[2]



Rys 1. Detekcja i analiza ilościowa celów molekularnych zawierających układy wielocysteinowe, takich jak np. metalotioneiny, jest łatwa do osiągnięcia przy zastosowaniu zoptymalizowanej sondy biarseniowej.

Podziękowanie: Badania te zostały częściowo dofinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu Opus nr 2021/43/B/NZ1/02961 (kierownik A.K.). Zakup spektrometru mas Synapt XS HDMS został dofinansowany przez program „Inicjatywa Doskonałości – Uniwersytet Badawczy” dla U. Wrocławskiego.

1. A. Krężel, W. Maret. Chem Rev. 2021, 121, 14594. doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00371.
2. A. Pomorski, S. Wu, M. Tracz, A. Orzeł, J. Bezdekova, A. Brambor, A. Suszyńska, K. Piekarowicz, M. Vaculovičová, A. Krężel. Anal Chim Acta. 2025, 1337, 343550. doi: 10.1016/j.aca.2024.343550.

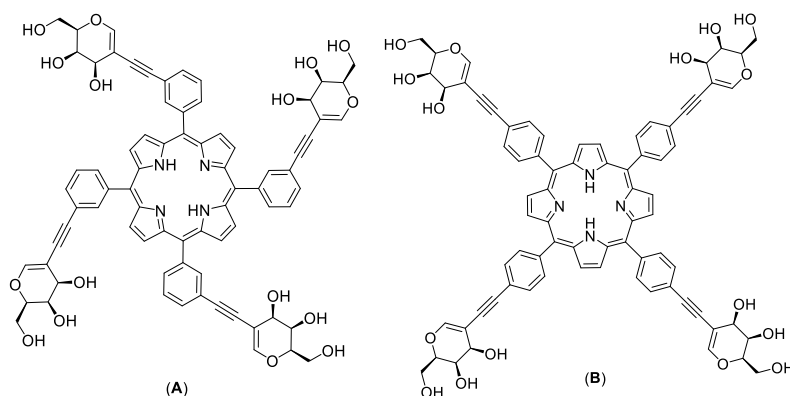
Pochodne porfiryny z podstawnikami galaktalowymi jako potencjalne fotouczulacze – porównanie aktywności biologicznej

Maciej Malinowski, Urszula Nietrzeba, Dariusz Baran,
Agnieszka Ewa Kuklewska, Ilona Grabowska-Jadach

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
maciej.malinowski@pw.edu.pl

Brak skutecznej metody leczenia chorób nowotworowych przyczynia się do nieustannego prowadzenia badań nad nowymi strategiami terapeutycznymi. Jednym z obiecujących podejść jest terapia fotodynamiczna (PDT), polegająca na wykorzystaniu światła do aktywacji fotouczulacza – związku chemicznego zdolnego do generowania reaktywnych form tlenu (ROS) po wzbudzeniu promieniowaniem o odpowiedniej długości fali [1]. Powstałe w wyniku tego procesu ROS prowadzą do uszkodzeń błon komórkowych, białek oraz materiału genetycznego, co skutkuje śmiercią komórek, w których zgromadził się fotouczulacz. Wyzwanie w terapii fotodynamicznej stanowi uzyskanie odpowiedniej selektywności działania. Może być ona osiągnięta poprzez modyfikację struktury fotouczulacza w taki sposób, aby preferencyjnie akumulował się w komórkach nowotworowych.

W naszych poprzednich badaniach udowodniliśmy, że glikozylacja porfiryn może powodować obniżenie toksyczności ciemnej fotouczulacza [2]. Celem niniejszej pracy była synteza [3] oraz ocena aktywności biologicznej dwóch pochodnych porfiryny z podstawnikami galaktalowymi w pozycjach *meta* i *para* pierścieni mezo-arylowych; odpowiednio (**A**) oraz (**B**) (Rys. 1).



Rys. 1 Struktury porfiryn z podstawnikami galaktalowymi w pozycjach *meta* i *para*.

W ramach badań oceniono cytotoksyczność obu porfiryn na czterech wybranych liniach komórkowych: prawidłowych i nowotworowych pochodzących ze skóry (HaCaT, A375) i płuc (MRC-5, A549). Analizę przeprowadzono dla roztworów o stężeniach od 2,5 do 100 μM . W dalszej części eksperymentu oceniono fotocytotoksyczność, definiowaną jako toksyczność komórkową indukowaną po aktywacji porfiryn za pomocą odpowiedniego promieniowania.

Wyniki wykazały, że w przypadku wszystkich badanych linii komórkowych istnieje zakres stężeń (do 10 μM), w którym testowane związki nie wykazują istotnej cytotoksyczności w warunkach ciemności. Jednak po ich fotoaktywacji zaobserwowano wyraźny spadek aktywności metabolicznej komórek, wskazujący na silny efekt fotocytotoksyczny. Uzyskane wyniki potwierdzają potencjał obu badanych pochodnych porfiryny jako fotouczulaczy i wskazują na ich możliwe zastosowanie w terapii fotodynamicznej nowotworów.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki (2023/51/D/ST5/00384).

1. J. Kou, Z. Dou, W. Yang, *Oncotarget* **2017**, 8 (46), 81591.
2. M. Rosa, N. Jędryka, S. Skorupska, I. Grabowska-Jadach, M. Malinowski, *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23, 16065.
3. B. Godlewski, D. Baran, M. de Robichon, A. Ferry, S. Ostrowski, M. Malinowski, *Org. Chem. Front.*, **2022**, 9, 2396

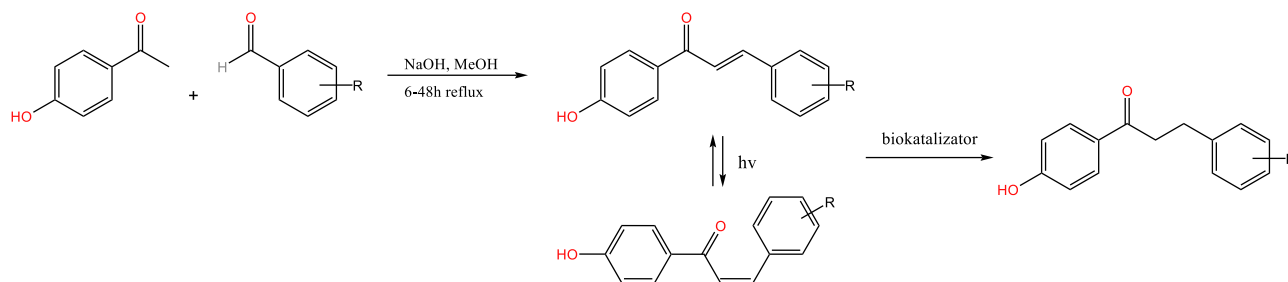
Mikrobiologiczna hydrogenacja 4'-hydroksychalkonów w kulturze drożdży *Yarrowia lipolytica*

Marcelina Mazur, Paweł Chlipała, Tomasz Janeczko

Katedra Chemii Żywności i Biokatalizy, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

marcelina.mazur@upwr.edu.pl

„Smocza krew” (Dragon’s blood) to nazwa ciemnoczerwonej żywicy, pozyskiwanej między innymi z roślin takich jak *Daemonorops* spp., *Dracaena cinnabari* i *Dracaena draco*¹. Surowiec ten był szeroko stosowany w tradycyjnej medycynie chińskiej, jak i przez starożytnych Greków i Rzymian. Współczesne badania potwierdzają liczne właściwości biologiczne tej żywicy, takie jak wspomaganie gojenia się ran i owrzodzeń, działanie przeciwbiegunkowe, przeciwnowotworowe, przeciwzapalne i przeciwreumatyczne^{2,3}. Żywica zawiera liczne związki z grupy chalkonów i dihydrochalkonów, w tym loureirynę A–D oraz cochinchineninę⁴. Aktywność biologiczna tych związków zależy w dużym stopniu od obecności dwóch pierścieni aromatycznych oraz grupy hydroksylowej w pozycji 4' pierścienia A, a także od grupy karbonylowej, która zwiększa ich potencjał antyoksydacyjny i fotoprotekcyjny cząsteczki⁵.



Podczas reakcji katalitycznego uwodornienia chalkonów do dihydrochalkonów, często powstają mieszaniny produktów jednoczesnej redukcji zarówno wiązania podwójnego pomiędzy atomami węgla, jak i grupy karbonylowej. Z tego względu interesującą alternatywę stanowi zastosowanie biokatalizatorów w postaci całych komórek drożdży, które umożliwiają selektywną redukcję jedynie wiązania podwójnego węgiel-węgiel w α,β -nienasyconych związkach karbonylowych. Takie podejście sprzyja zwiększeniu wydajności otrzymywania dihydrochalkonów jako głównego produktu reakcji. Celem niniejszego badania była optymalizacja mikrobiologicznej hydrogenacji 4'-hydroksychalkonów w kulturach drożdży *Yarrowia lipolytica*, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu konfiguracji geometrycznej (*cis/trans*) substratów na przebieg reakcji oraz selektywność powstających produktów. *trans*-Izomery chalkonów otrzymywano klasyczną metodą kondensacji aldolowej, natomiast izomery *cis* – poprzez fotoizomeryzację *trans*-chalkonów z użyciem światła słonecznego w rozpuszczalniku organicznym.

Podziękowanie: Praca finansowana ze środków Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, projekt nr N090/0005/23.

1. D. Gupta, B. Bleakley, R.K. Gupta, J. Ethnopharmacol., 2007, 115, 361.
2. D. Gupta, R.K. Gupta, BMC Complement. Altern. Med., 2011, 11.
3. Y.S. Al-Awthan, O.S. Bahattab, BioMed Res. Int., 2021, 2021.
4. J.Y. Fan et al., Molecules, 2014, 19, 10650.
5. S. Wang et al., J. Cosmet. Dermatol., 2022, 1046.

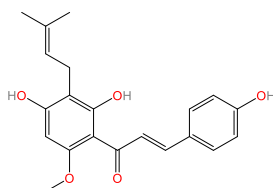
Nowe podejście do syntezy ksantohumolu

Mateusz Michalak, Agnieszka Grajewska, Adam Huczyński

Zakład Chemii Medycznej, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

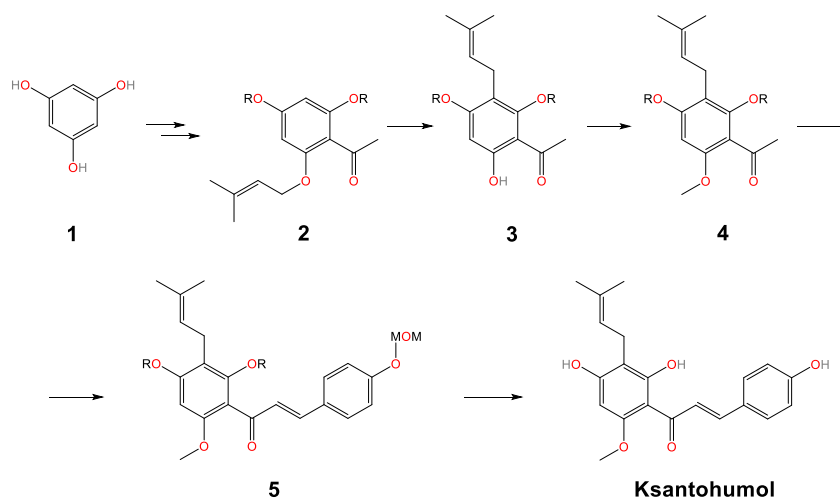
matmic16@st.amu.edu.pl

Ksantohumol, naturalny flawonoid występujący w żeńskich kwiatostanach chmielu (*Humulus lupulus*), wykazuje szerokie spektrum właściwości biologicznych [1,2], w tym silne działanie przeciwwirusowe i przeciwnowotworowe. Problemem pozostaje jednak jego niska dostępność i wysoka cena, wynikająca z czasochłonnej i nieefektywnej izolacji z surowców naturalnych.



Rys. 1. Struktura ksantohumolu

Celem badań jest opracowanie zoptymalizowanej metody syntezy ksantohumolu z taniego i łatwo dostępnego substratu – floroglucyny **1**. Floroglucyna **1** po wprowadzeniu grupy acylowej i zabezpieczeniu dwóch grup hydroksylowych zostanie przeprowadzona w pochodną prenylową **2** (R=MOM lub TBDMS), która ulegnie przegrupowaniu p-Claisena prowadzącemu do związku **3**. Kolejnym krokiem jest metylowanie związku **3**, w wyniku którego powstaje pochodna **4**. Związek ten ulega kondensacji z pochodną aldehydu p-hydroksybenzoesowego do chalkonu **5**. Ostatnim etapem syntezy jest usunięcie grup ochronnych z chalkonu **5** co prowadzi do otrzymania docelowego związku - ksantohumolu. Podczas syntezy zostanie zastosowane promieniowanie mikrofalowe. Technika ta, niedostatecznie wykorzystywana w dostępnych procedurach [3], ma potencjał do zwiększenia wydajności i selektywności reakcji oraz skrócenia czasu syntezy.



Schemat 1. Synteza ksantohumolu

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, grant Study@research, projekt nr: 155/34/UAM/0025.

1. M. Liu, P.E. Hansen, G. Wang, L. Qiu, J. Dong, H. Yin, Z. Qian, M. Yang, J. Miao, *Molecules* 2015, 20, 754.
2. I.-S. Lee, J. Lim, J. Gal, J.C. Kang, H.J. Kim, B.Y. Kang, H.J. Choi, *Neurochem. Int.* 2011, 58, 153.
3. R. Khupse, P. Erhardt, *J. Nat. Prod.* 2007, 70, 1507.

Substraty do otrzymywania sond FRET mRNA wiążących plazmonowo aktywne struktury nanometaliczne

Teodor Olejko,^{a,d} Joanna Niedziółka-Jönsson,^b Martyna Jankowska,^c Sebastian Maćkowski,^c Jacek Jemielity^d

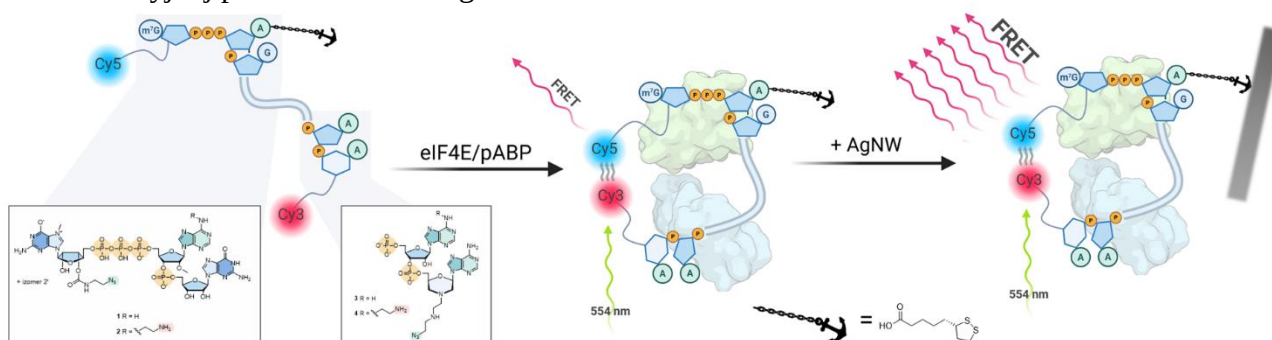
^{a)}Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Warszawski, t.olejko@uw.edu.pl

^{b)}Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

^{c)}Instytut Fizyki, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika

^{d)}Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski

mRNA stanowi jeden z głównych przedmiotów badań w dziedzinie nauk biomedycznych ze względu na efektywność terapii opartych o syntetyczne mRNA pozostającą poza zasięgiem innych małowczątkowych terapeutów. Za najważniejsze procesy wpływające na stabilność i funkcję terapeutu mRNA - degradację i translację - odpowiadają białka wiążące regiony nieulegające translacji (UTR) końca 5' i/lub 3'. Opracowanie nowych narzędzi do badania interakcji białko/RNA stanowi problem badawczy kluczowy z punktu widzenia zastosowań terapeutów mRNA. Śledzenie zmian strukturalnych i konformacyjnych którym ulega mRNA podczas inicjacji translacji i degradacji może zostać zrealizowane poprzez wyznaczenie obu UTR-ów parą znaczników fluorescencyjnych wykazujących efekt rezonansowego transferu energii Förstera (FRET).¹ Intensywność sygnału fluorescencji pochodzącej od efektu FRET jest zależna od zmieniającej się w obu tych procesach odległości między fluoroforami na końcach 5' i 3' nici mRNA. Jednocześnie, unieruchomienie podwójnie znakowanego mRNA na nanodrutach srebrowych (AgNW) pozwala na znaczne wzmocnienie intensywności fluorescencji poprzez powierzchniowy rezonans plazmonowy.² o w konsekwencji może umożliwić eksperymenty typu spFRET (single-pair FRET) dostarczające większej ilości informacji o kinetyce reakcji enzymatycznych którym ulega mRNA.³ Jako pierwszy etap syntezy sond mRNA otrzymano modyfikowane analogi końców 5' i 3' mRNA (Rys. 1). Stanowią one substraty, które w toku dalszych badań posłużą poprzez reakcję transkrypcji *in-vitro* i enzymatycznej ligacji do otrzymania pełnej długości podwójnie znakowanych sond fluorescencyjnych z możliwością wiązania AgNW. Otrzymano serię czterech związków, które zostały poddane wstępnym badaniom biologicznym oraz były obrazowane metodą mikroskopii fluorescencyjnej po osadzeniu na AgNW.



Rys. 1. Schemat działania podwójnie znakowanych sond mRNA, wyszczególnione struktury otrzymanych substratów

Podziękowanie: badania współfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w konkursie OPUS 25 nr 2023/49/B/ST4/0145

1. A. Depaix et al., Chemistry A European J, 2021, 27, 12190–12197.
2. J. Bohlen, et al., Nanoscale, 2019, 11, 7674–7681.
3. E. Lerner et al., eLife, 2021, 10, e60416.

Biotransformacje kwasu *trans*-cynamonowego, jako prekursora do syntezy halogeno i metylopo pochodnych L-fenyloalaniny

Katarzyna Pałka¹, Katarzyna Podsadni², Zuzanna Biedruna¹

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

²Warszawski Uniwersytet Medyczny, Katedra i Zakład Biochemii Wydział Lekarski, ul. Banacha 1, 02-097 Warszawa

Kwas *trans*-cynamonowy (tCA), kwas beta-fenyloakrylowy, jest kwasem alifatyczno-aromatycznym. Wykazuje działanie ochronne na mięsz wtroby, jest wymiataczem wolnych rodników. Należy do kwasów fenolowych. W roślinach powstaje z aminokwasu – fenyloalaniny. Stanowi substrat do syntezy kwasu kumarowego, kawowego i innych fenolokwasów. Działa immunostymulująco i słabo przeciwbólowo.

W naszych badaniach kwas *trans* – cynamonowy oraz jego halogeno i metylopo pochodne są stosowane jako prekursory w syntezie odpowiednich analogów L-fenyloalaniny (L-Phe). Reakcje te są katalizowane przez enzym – liazę L-fenyloalaninową (PAL), (*Phenylalanine Ammonia-Lyase*), pochodzącą z drożdży *Rhodotorula sp.* Na drodze tej enzymatycznej przemiany otrzymano odpowiednie halogeno i metylopo pochodne L-Phe selektywnie znakowane deuterem w pozycji (3S) łańcucha bocznego. Otrzymane związki będą wykorzystane do badań kinetycznych - wyznaczenie szybkości maksymalnej V_{max} oraz stałej Michaelisa K_m . Ciekawych informacji na temat mechanizmu działania PAL może dostarczyć także metoda kinetycznych i rozpuszczalnikowych efektów izotopowych. Aby zastosować tę metodę do badania mechanizmu powyższych reakcji, niezbędne są związki selektywnie znakowane izotopami wodoru.

1. G. B. D'Cunha, *Enzyme and Microbial Technology*. 2005, 36, 498-502



Nowe pochodne tropinonu i ich aktywność antyproliferacyjna wobec szpiczaka mnogiego

¹Katarzyna Piechowska, ²Adrianna Sławińska-Brych, ²Magdalena Mizerska-Kowalska,

²Barbara Zdzińska, ³Przemysław J. Danek, ³Władysław A. Daniel, ¹Krzysztof Z. Łączkowski

¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Farmaceutyczny, Katedra Technologii Chemicznej
Środków Leczniczych,

²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Katedra Wirusologii i Immunologii,

³Instytut Farmakologii im. Jerzego Maja Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, Zakład Farmakokinetyki
i Metabolizmu Leków.

kpiechowska@cm.umk.pl

Alkaloidy tropanowe to wtórne metabolity roślinne o niewielkiej masie cząsteczkowej i silnej aktywności biologicznej, działające głównie poprzez wpływ na receptory układu nerwowego. Związki zawierające charakterystyczny szkielet tropanowy znajdują szerokie zastosowanie kliniczne jako leki cholinolityczne, wykorzystywane w terapii zaburzeń nerwowo-mięśniowych, chorób Parkinsona oraz zatruc środków neurotoksycznymi [1].

W badaniach prowadzonych przez naszą grupę naukową potwierdzono, że pochodne tropinonu, oprócz wcześniej opisanych aktywności biologicznych, wykazują również właściwości antyproliferacyjne, co czyni je interesującym obiektem dalszych badań w kontekście terapii przeciwnowotworowej [2].

W niniejszym badaniu zaprojektowano i zsyntetyzowano nową serię pochodnych tropinonu zawierających grupę cyklopropylową oraz zbadano ich aktywność antyproliferacyjną wobec dwóch ludzkich linii komórek szpiczaka mnogiego: RPMI8226 oraz U266. Selektywność działania oraz potencjalną toksyczność zbadano wobec dwóch ludzkich komórek prawidłowych: HSF oraz CCD18Co. Wszystkie badane związki (6a-6h) wykazywały wysoką aktywność antyproliferacyjną wobec linii komórkowej RPMI8226, z wartościami IC_{50} mieszczącymi się w zakresie od 8,06–17,28 μ M. Związki 6a-6c i 6e wyróżniały się najwyższą aktywnością antyproliferacyjną względem obu linii komórkowych szpiczaka mnogiego, dlatego zostały wyselekcjonowane do dalszych badań nad ich mechanizmem działania cytotoksycznego. Związek 6c wyróżniał się wyjątkowo wysoką skutecznością w indukowaniu apoptozy wobec komórek RPMI8226 z $IC_{50}=6,35$ μ M, przy jednocześnie bardzo niskim poziomie nekrozy. Dodatkowo dla związków 6c i 6e oceniono ich aktywność wobec enzymów CYP. Stwierdzono, że badane związki wykazują zdolność do inhibicji CYP2D6 i CYP3A4 z $IC_{50}=2,34$ – $6,25$ μ M a ich aktywności są porównywalne do działania leków referencyjnych mifepristonu i troleandomycyny.

Otrzymane rezultaty wskazują, że pochodne tropinonu zawierające pierścień cyklopropylowy stanowią obiecującą grupę potencjalnych leków stosowanych w terapii chorób nowotworowych.

Literatura:

1. X. Hu, W. Liu, Y. Yan, H. Deng, Y. Cai, Tropinone reductase: A comprehensive review on its role as the key enzyme in tropane alkaloids biosynthesis. *Int J Biol Macromol.* 2023, 253, 127377.
2. K. Piechowska, M. Mizerska-Kowalska, B. Zdzińska, J. Cytarska, A. Baranowska-Łączkowska, K. Jaroch, K. Łuczykowski, W. Płaziński, B. Bojko, S. Kruszewski, K. Misiura, K. Łączkowski, Tropinone-derived alkaloids as potent anticancer agents : synthesis, tyrosinase inhibition, mechanism of action, DFT calculation, and molecular docking studies. *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, 21, 9050.

Cyrkularne mRNA posiadające strukturę egzocyklicznego kapu – i nie tylko

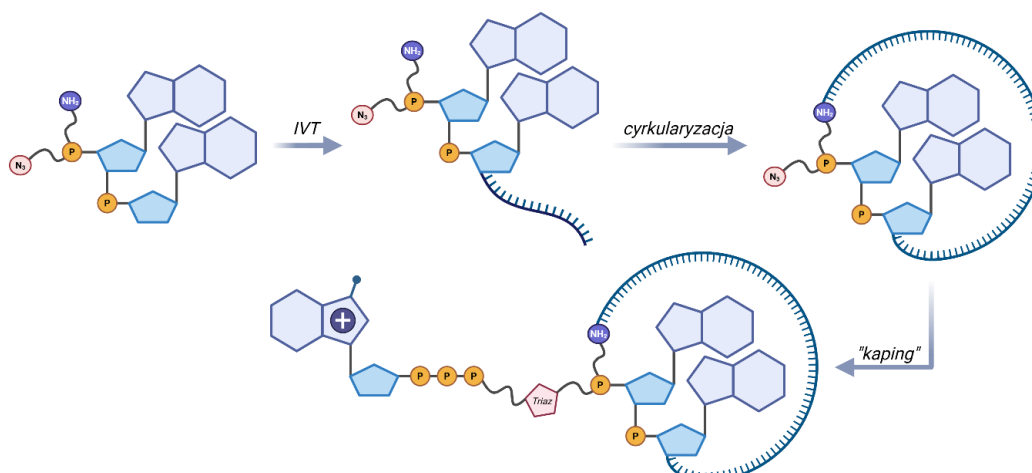
Adam Ado Rajkiewicz,^a Marcin Warmiński,^b Małgorzata Wąsińska-Kałwa,^a Katarzyna Frankowska,^a Joanna Kowalska,^b Jacek Jemielity^a

^a *Laboratorium Chemii Biologicznej, Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski*

^b *Laboratorium Chemii Biofizycznej, Zakład Biofizyki, Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski*

a.rajkiewicz@cent.uw.edu.pl.

Jednym ze sposobów na wzmocnienie terapeutycznego efektu mRNA jest jego cyrkularyzacja.¹ Cyrkularne mRNA (circRNA), połączone ze sobą końcami 3' oraz 5', cechuje brak kanonicznych rejonów niepodlegających translacji (UTR) oraz elementów regulatorowych takich jak ogon poliA na 3' końcu oraz struktura kapu na 5' końcu. Częsteczka ta zatem jest z jednej strony wyjątkowo odporna na degradację przez egzonukleazy² lecz z drugiej, translacja przebiega wobec kap-niezależnego mechanizmu (tzw. *internal ribosome entry site* – IRES).³ Aby zbliżyć funkcjonalność oraz właściwości circRNA do jego liniowego odpowiednika, bazując na naszych wcześniejszych doświadczeniach,⁴ opracowaliśmy metodę chemicznej syntezy tych struktur, która pozwala na wprowadzenie struktury kapu po etapie cyrkularyzacji cząsteczki. Zaprojektowano odpowiedni dinukleotydowy primer który: wydajnie tworzy pełnej długości mRNA w procesie transkrypcji in vitro (IVT), posiada grupę aminową, pozwalającą na cyrkularyzację poprzez reakcję reduktywnego aminowania na 3' końcu oraz funkcję azydkową pozwalającą na wprowadzenie innego fragmentu, jak chociażby kapu, za pomocą chemii „click” (Rys. 1). Uniwersalność tej platformy pozwala na szybką i konwergentną syntezę analogów circRNA zawierających kap wprowadzony post-cyrkularnie jak i również na tworzenie nieznanych dotąd hybryd cyrkularnego RNA z innymi grupami o charakterze biologicznym jak np. peptydy, liniowe fragmenty RNA/DNA bądź barwniki fluorescencyjne.



Rys. 1. Schemat syntezy cząsteczki cyrkularnego RNA z egzocyklicznym kapem.

Podziękowanie: Prace są finansowane w ramach projektu „Horyzont doskonałości w zastosowaniach matrycowego RNA w immunoOnkologii [HERO]”, Fundusz Nauki Polskiej.

1. R. A. Wesselhoeft, P. S. Kowalski, D. G. Anderson, Nat. Commun. 2018, 9, 2629.
2. H. Suzuki, Y. Zuo, J. Wang, M. Q. Zhang, A. Malhotra, A. Mayeda, Nucleic Acid Res. 2006, 34, e63.
3. X. Fan, Y. Yang, C. Chen, Z. Wang Nat. Commun. 2022, 13, 3751.
4. M. Wasinska-Kalwa, A. Mamot, K. Czubak, K. Frankowska, A. A. Rajkiewicz, T. Spiewla, M. Warminski, Z. Pilch, M. Szulc-Gasiorowska, K. Siekan, A. Dziembowski, D. Nowis, J. Golab, J. Kowalska, J. Jemielity, Nat. Commu. accepted.

Badanie parametrów lipofilowości pochodnych 2-cyklopentyloaminotiazol-4(5H)-onu o potencjalnej aktywności biologicznej

Małgorzata Redka, Szymon Baumgart, Renata Studzińska

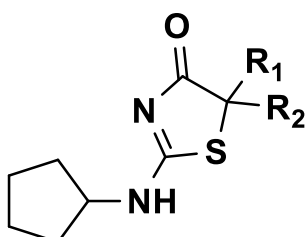
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Farmaceutyczny, Katedra Chemii Organicznej

mredka@cm.umk.pl

Pochodne 2-aminotiazol-4(5H)-onu to związki biologicznie aktywne, które wykazują m.in. działanie przeciwwirusowe, antyoksydacyjne i przeciwnowotworowe. Wiele przedstawicieli tej grupy związków selektywnie hamuje aktywność dehydrogenazy 11 β -hydroksysteroidowej typu 1, przez co mogą być przydatne w leczeniu chorób metabolicznych takich jak: zespół Cushinga, zespół metaboliczny, otyłość, cukrzyca typu 2.

Lipofilowość jest jednym z ważniejszych parametrów branych pod uwagę przy projektowaniu nowych leków oraz przy ocenie aktywności biologicznej substancji. Jest głównym wskaźnikiem fizykochemicznym określającym przepuszczalność i biodostępność potencjalnych leków.

Badanie lipofilowości przeprowadzono dla 9 pochodnych 2-cyklopentyloaminotiazol-4(5H)-onu zawierających różne podstawniki alifatyczne i aromatyczne w położeniu 5 [1]. Lipofilowość wyznaczono doświadczalnie dwiema metodami: RP-HPLC (wysokosprawna chromatografia cieczowa w odwróconym układzie faz) i RP-TLC (chromatografia cienkowarstwowa w odwróconym układzie faz) w układzie metanol-woda oraz metodami teoretycznymi z zastosowaniem programu obliczeniowego VCCLAB [2].



R¹ - H, CH₃ R² - alkil, aryl
lub
R¹, R² = - (CH₂)_n -

Rys. 1. Struktura pochodnych 2-cyklopentyloaminotiazol-4(5H)-onu

Porównano zależności pomiędzy wartościami logP i R_{M0} wyznaczonymi eksperymentalnie oraz wartościami teoretycznymi: milogP, AlogPs, AClogP, XLOGP2, XLOGP3. Wartości wyznaczone eksperymentalnie zawierają się w zakresie 1,37 – 3,23 dla RP-HPLC oraz 2,11 – 2,95 dla RP-TLC, natomiast określone teoretycznie: 1,20 – 4,13. Uzyskane wyniki wskazują na zależność pomiędzy budową badanych związków a ich właściwościami lipofilowymi. Najniższe wartości logP i R_{M0} stwierdzono dla pochodnej o najmniejszej cząsteczce, zawierającej grupę metylową przy C-5 (R¹ = H, R² = CH₃), najwyższe dla pochodnej o najbardziej rozbudowanej strukturze, zawierającej podstawnik 4-bromofenylowy przy C-5 (R¹ = H, R² = 4-Br-Ph).

Zaobserwowano różnice w wartościach parametrów lipofilowości wyznaczonych metodami obliczeniowymi dla poszczególnych pochodnych. Najniższe wartości wykazuje współczynnik XLOGP2, natomiast najwyższe wyniki zaobserwowano dla współczynnika AlogPs.

Dla wszystkich badanych pochodnych 2-cyklopentyloaminotiazol-4(5H)-onu wartości lipofilowości wyznaczone eksperymentalnie jak i teoretycznie zawierają się w zakresie 0 – 5. Oznacza to, że związki te spełniają regułę Lipinskiego w zakresie lipofilowości, a w konsekwencji, w przypadku zastosowania ich jako leków będą prawdopodobnie aktywne po podaniu doustnym.

1. Sz. Baumgart, D. Kupczyk, A. Archęła, O. Koszła, P. Sołek, W. Płaziński, A. Płazińska, R. Studzińska, Int. J. Mol. Sci., 24 (2023) 7252

2. <http://vcclab.org/lab/alogs/> data wejścia 6-7.03.2025

SuFEx-RNA jako platforma do tworzenia kowalencyjnych koniugatów białek z kwasami nukleinowymi

Antoni Rząca,^{a,b} Mikołaj Chromiński,^b Mikołaj Żmudziński,^b Jan Bojanowski,^b Natalia Mądry,^b Sebastian Macioszek,^b Joanna Kowalska,^c Jacek Jemielity.^b

^{a)}Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, ul. Banacha 2C, 02-097 Warszawa,

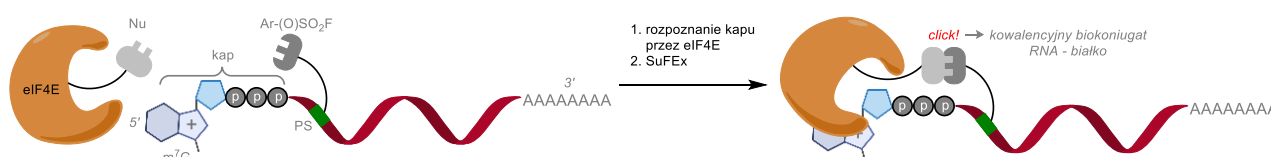
^{b)}Centrum Nowych Technologii UW, ul. Banacha 2C, 02-097 Warszawa,

^{c)}Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

a.rzaca@uw.edu.pl

Matrycowy RNA (mRNA) naturalnie oddziałuje w sposób niekowalencyjny z wachlarzem białek, tworząc skomplikowaną sieć dynamicznych zależności. Szczególnie interesujące jest białko eIF4E – bezpośrednio wiąże ono 7-metyloguanozynę (m^7G) w strukturze kapu na końcu 5' mRNA i jest niezbędne dla inicjacji procesu translacji. Nieprawidłowa ekspresja tego białka jest obserwowana w wielu stanach chorobowych np. nowotworach czy zaburzeniach psychicznych.¹ W badaniu interakcji eIF4E z kapem oraz tworzeniu nowych narzędzi molekularnych pomocne może być wytworzenie ich trwałego, kowalencyjnego koniugatu. Metodologią idealnie dostosowaną do tego zadania jest nowa reakcja „click” – *Sulfur(VI) Fluoride Exchange* – SuFEx, która wykorzystuje przede wszystkim reaktywność arylowych fluorków sulfonylu i fluorosiarczanów ($Ar-SO_2F$ i $Ar-OSO_2F$). Grupy funkcyjne te wykazują większą stabilność w stosunku do analogów chlorowych, jednocześnie umożliwiając selektywną reakcję w warunkach biologicznych.^{2,3}

W naszych badaniach otrzymaliśmy szereg trinukleotydowych analogów końca 5' mRNA wyposażonych w ugrupowania wchodzące w reakcję SuFEx. Zastosowana metodologia S-alkilowania strategicznie umieszczonego mostka tiofosfodiesterowego (PS), a także prosty protokół oczyszczania, pozwala na konwergentną, prostą, wydajną i szybką syntezę biblioteki związków o zróżnicowanej strukturze. Produkty te były inkubowane z białkiem eIF4E, a powstawanie kowalencyjnych biokoniugatów oraz miejsce wiązania w obrębie kieszeni wiążącej białka potwierdzono przy pomocy spektrometrii mas, elektroforezy żelowej oraz technik proteomicznych. Opracowaną dla trinukleotydów metodologię alkilowania z sukcesem zaadaptowaliśmy także do oligomeru RNA o długości 35 nukleotydów. Zaobserwowaliśmy, że otrzymane RNA_{35} wyposażone w kap i grupę $-SO_2F$ na końcu 5' także tworzy kowalencyjny koniugat z białkiem. W dalszych etapach chcemy zbadać wpływ oraz potencjalne zastosowania kowalencyjnego związania czynnika eIF4E do funkcjonalnego mRNA o pełnej długości.



Rys. 1. Schemat budowy SuFEx-RNA i utworzenia kowalencyjnego koniugatu z eIF4E.

Podziękowanie: dla Narodowego Centrum Nauki za finansowanie projektu w ramach grantu OPUS 25 2023/49/B/ST5/02061.

1. Chen, X.; An, Y.; Tan, M.; Xie, D.; Liu, L.; Xu, B. *Frontiers in Oncology* **2023**, 13.
2. Dong, J.; Krasnova, L.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53 (36), 9430–9448.
3. Chromiński, M.; Warmiński, M.; Kozarski, M.; Kubacka, D.; Panecka-Hofman, J.; Śpiewła, T.; Żmudziński, M.; Jemielity, J.; Kowalska, J. *RSC Chemical Biology* **2025**.

Małe, sferyczne nanocząstki złota jako nośniki dla doksorubicyny i podofilotoksyny w pH-zależnej terapii antynowotworowej

Bartosz Smereczyński, Michał Wójcik

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, b.smereczyns@student.uw.edu.pl

Jednym z obiecujących sposobów przezwyciężenia negatywnych efektów ubocznych chemioterapii i przedłużenia życia pacjentów onkologicznych jest zastosowanie nośników opartych o nanocząstki. Nośniki te zostają związane z substancjami leczniczymi, które ulegają selektywnemu uwolnieniu w zmienionych nowotworowo komórkach. Dzięki temu substancje lecznicze statystycznie częściej kumulują się we wnętrzu komórek nowotworowych względem komórek zdrowych. Zapobiega to degradacji prawidłowo funkcjonujących zdrowych organizmu. W ramach niniejszej pracy opracowano i otrzymano sferyczne nanocząstki złota o średnicy rdzenia wynoszącej około 2 nm, pokryte glutationem (GSH), który zapewniał im biokompatybilność oraz rozpuszczalność w środowisku wodnym. Otrzymane w ten sposób nanonośniki zostały następnie przekształcone w trzy odrębne warianty układów terapeutycznych. Osiągnięto to poprzez przyłączenie do nich popularnych leków cytostatycznych - doksorubicyny (DOX) oraz pochodnej podofilotoksyny, w postaci aldehydu podofilowego (PA). W dwóch pierwszych wersjach do nanocząstek wiązana była tylko jedna z wymienionych substancji - odpowiednio DOX lub PA. W trzeciej wersji stworzono układ kombinowany, zawierający obydwie substancje jednocześnie. Obydwa leki dołączone były za pomocą wiązania hydrazonowego, które w niskim pH ulega degradacji. W konsekwencji, na skutek działania kwaśnego środowiska komórek nowotworowych, możliwe było uwalnianie leków, potencjalnie zachodzące zarówno w cytoplazmie, jak i w lizosomach. Po przeprowadzonych syntezach sprawdzono, czy uzyskane układy odznaczały się pożądaną morfologią oraz czy udało się efektywnie przyłączyć wszystkie wymienione ligandy. W tym celu przeprowadzono odpowiednie badania fizykochemicznych. Do badań wykorzystano takie techniki, jak spektroskopia absorpcyjna UV-VIS, transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) i spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni (IR). Po uzyskaniu satysfakcjonujących dowodów na prawidłową strukturę otrzymanych układów, wykonano dwuetapowe badania in vitro procesu uwalniania (hydrolizy) obydwu leków w kwasowym środowisku. W pierwszym etapie hydroliza została przeprowadzona bez udziału żywych komórek. Miała ona na celu wstępne potwierdzenie potencjalnej funkcjonalności terapeutycznej układów. Przebieg procesu uwalniania sprawdzano ilościowo za pomocą spektroskopii UV-VIS. W rezultacie uzyskania zadowalających wyników w pierwszej fazie badań in vitro, przystąpiono do testów na wybranych liniach komórek nowotworowych. Wykorzystano w tym celu linię komórkową ludzkiego kostniakomięsaka U2OS. Dla każdego rodzaju układów terapeutycznych wykonano po trzy testy MTT na standardowych, 96-dółkowych płytkach. Oceniano przeżywalność komórek inkubowanych z układami terapeutycznymi względem próby kontrolnej w postaci układów pokrytych samym GSH. Otrzymane wyniki porównywano z wynikami otrzymanymi dla komórek inkubowanych w odpowiednich stężeniach wolnych leków. Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że wytworzone systemy dostarczania leków spełniały oczekiwania dotyczące takich parametrów, jak rozmiar metalicznego rdzenia, efektywność wiązania 2 poszczególnych ligandów oraz właściwości cytostatyczne. Otrzymane układy posiadały zdolność do silnego działania terapeutycznego względem zmienionych nowotworowo komórek. Dla niektórych wartości stężeń efekt ten był nawet silniejszy niż w przypadku wolnych leków. Dodatkowo układy te cechowały się zadowalającą biokompatybilnością samego metalicznego rdzenia pokrytego GSH. Na tej podstawie można stwierdzić, że kolejnym krokiem na drodze badań powyższych układów powinny być testy in vivo.[1],[2]

1. Yue Wu et al., Nano Today 2019, 24, 120-140

2. Feng Wang et al., ACS Nano 2011, 5, 3679-3692

**Nowe pochodne 2-amino-4,5-dihydrotiazol-4-onu
jako selektywne inhibitory 11 β -HSD1**

Renata Studzińska¹, Szymon Baumgart¹, Monika Przybysz¹, Monika Sturmowska¹, Ewelina Godzińska¹, Daria Kupczyk²

¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Farmaceutyczny, Katedra Chemii Organicznej, rstud@cm.umk.pl

²Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Lekarski, Katedra Biologii i Biochemii Medycznej

Pochodne tiazolu i dihydrotiazolu to związki, które wykazują różnorodną aktywność biologiczną. Niektóre związki zawierające pierścień tiazolowy są znanymi lekami o działaniu przeciwnowotworowym, przeciwwirusowym, przeciw pasożytniczym czy przeciwzapalnym. Na szczególną uwagę zasługują m.in. Biovitrum BVT-2733, Biovitrum BVT-14225 oraz Amgen 2922, które są znanymi inhibitorami dehydrogenazy 11 β -hydroksysteroidowej typu 1 (11 β -HSD1). Jest to enzym, który katalizuje przemianę nieaktywnego kortyzonu w fizjologicznie aktywny kortyzol. Razem z izoformą 2 - 11 β -HSD2 tworzy układ regulujący poziom kortyzolu w organizmie. Przewlekły nadmiar kortyzolu we krwi może prowadzić m.in. do pojawienia się objawów związanych z hiperkortyzolizmem (zespołem Cushinga) oraz zespołem metabolicznym. Hamowanie aktywności 11 β -HSD1 powoduje zmniejszenie poziomu kortyzolu, co w konsekwencji może powodować zmniejszenie masy tkanki tłuszczowej, obniżenie poziomu glukozy we krwi w przypadku chorych z cukrzycą typu 2 oraz obniżenie poziomu cholesterolu całkowitego [1]. Rola, jaką 11 β -HSD1 odgrywa w cukrzycy i zespole metabolicznym, a także nieustanne zapotrzebowanie na nowe sposoby leczenia ww. chorób, skłaniają do poszukiwania nowych selektywnych inhibitorów tego enzymu. Może to mieć kluczowe znaczenie w terapii schorzeń o podłożu metabolicznym.

Znanym inhibitorem 11 β -HSD1 jest karbenoksolon. Hamuje on nie tylko aktywność 11 β -HSD1, jest również - choć w mniejszym stopniu - inhibitorem 11 β -HSD2. Hamowanie 11 β -HSD2 może prowadzić do nadciśnienia, obrzęków obwodowych, hipokaliemii i zasadowicy metabolicznej. Ogranicza to zakres zastosowań klinicznych karbenoksolonu, co skłania do poszukiwania nowych, selektywnych inhibitorów 11 β -HSD1.

Spśród wielu różnych grup związków organicznych testowanych jako inhibitory 11 β -HSD1, na uwagę zasługują pochodne 2-amino-4,5-dihydrotiazol-4-onu.

Zsyntetyzowano szereg spiranowych pochodnych 2-amino-4,5-dihydrotiazol-4-onu, różniących się podstawnikami w grupie aminowej i przetestowano w kierunku hamowania aktywności 11 β -HSD1. Wiele z nich charakteryzuje się wysoką aktywnością hamującą, porównywalną z karbenoksolonem. Badane związki w stężeniu 10 μ M hamują aktywność 11 β -HSD1 w zakresie od 48 do 94% (IC₅₀ do 40 nM). Badania inhibicji izoformy 2 11 β -HSD wykazały, że niektóre związki są również bardziej selektywne niż karbenoksolon.

1. S. Baumgart, D. Kupczyk, R. Studzińska, Farmacja Polska, 2024, 80(1), 11.

**Synteza szeregu aminokwasowych pochodnych ftalowych i analiza
ich profilu aktywności biologicznej**Aleksandra Szymczyk, Andrzej Bąk, Violetta Kozik*Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach.**aleksandra.szymczyk@us.edu.pl*

Poszukiwanie nowych terapii oraz innowacyjnych kompozycji terapeutycznych, w tym z zastosowaniem synergicznie działających pochodnych jest aktualnie obowiązującym trendem w nauce. Obecnie prowadzone są intensywne badania nad zwiększeniem skuteczności istniejących kompozycji farmakologicznych, m.in. poprzez wprowadzenie rozpoznawalnych przez organizm związków chemicznych, np. aminokwasów egzo- lub endogennych. Dzięki niskiej biotoksyczności aminokwasy odgrywają kluczową rolę w wielu procesach biochemicznych, dlatego też, mogą one być dobrymi prekursorami do otrzymywania związków o potencjalnej aktywności biologicznej, zaś pochodne aminokwasów (np. estry lub amidy) stanowią naturalną grupę związków, które wykorzystane mogą być również jako potencjalne nośniki leków. W tym kontekście, funkcjonalizacja aminokwasów egzo- lub endogennych lub ich pochodnych z wykorzystaniem kwasów ftalowych (np. kwasu tereftalowego i jego izomerów) ma racjonalne uzasadnienie. Głównym celem podjętych badań było otrzymanie nowej grupy symetrycznych tioamidów kwasu tereftalowego, które zawierają estry metylowe i etylowe wybranego szeregu α -aminokwasów (α -AAs). W toku prac opracowano nowe procedury syntezy tych związków przy użyciu klasycznej metody syntezy oraz przy zastosowaniu pola mikrofalowego, które z uwagi na ich walory ekonomiczne, ekologiczne i wydajnościowe nadają się do implementacji w przemyśle farmaceutycznym. Dodatkowo, nowe związki scharakteryzowane zostały przy pomocy eksperymentalnych wartości lipofilowości (właściwość chemiczna) oraz ich odpowiedników teoretycznych clogP (deskryptor molekularny) obliczonych metodami in-silico. Różnorodność strukturalna badanych pochodnych oraz ich odmienne właściwości fizykochemiczne (np. lipofilowość) przeanalizowana została przy pomocy wielowymiarowego (mD) zbioru deskryptorów molekularnych.

1. Bak, A.; Kozik, V.; Świetlicka, A.; Baran, W.; Smolinski, A.; Zięba, A. Towards Symmetric Thioamides: Microwave-Aided Synthesis of Terephthalic Acid Derivatives. *Pharmaceuticals* 2023, 16, 984.
2. Violetta Kozik, Andrzej Bąk, Aleksandra Świetlicka, i in. Symetryczne tioamidy kwasu tereftalowego oraz sposoby ich otrzymywania. P.444310. Data zgłoszenia 2023-04-04. Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej.
3. Witkiewicz, Z. Podstawy chromatografii. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2017.
4. Wu, G. Amino acids: Metabolism, functions, and nutrition. *Amino Acids* 2009, 37, 1–17.
5. Kos, J.; Kozik, V.; Pindjakova, D.; Jankech, T.; Smolinski, A.; Stepankova, S.; Hosek, J.; Oravec, M.; Jampilek, J.; Bak, A. Synthesis and hybrid SAR property modeling of novel cholinesterase inhibitors. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 3444.

Enzymatyczna synteza fluoropochodnych fenyloetyloaminy znakowanych deuterem

Elżbieta Winnicka, Patrycja Jasińska

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: eboroda@chem.uw.edu.pl.

Fenyloetyloamina (PEA), pochodna etyloaminy, jest produktem reakcji dekarboksylacji L-fenyloalaniny (L-Phe). Występuje w śladowych ilościach u ssaków i jest metabolizowana w mitochondriach do fenyloacetaldehydu. Występuje w ludzkim mózgu – przypuszcza się, że może pełnić rolę neuroprzekaźnika. PEA pokonuje barierę krew-mózg, a po przedostaniu się do układu nerwowego stymuluje układy dopamergiczny oraz noradrenergiczny, ponadto powoduje uwalnianie β -endorfiny – opioidowego peptydu odpowiedzialnego za uczucie przyjemności. Jest obecna także w wielu produktach spożywczych, szczególnie w czekoladzie. W nadmiernych ilościach amina ta może mieć cytotoksyczny wpływ na komórki [1]. Znakowane izotopami radioaktywnymi i stabilnymi fluoropochodne PEA znajdują również zastosowanie w badaniach mechanizmów reakcji katalizowanych przez enzymy.

Opracowano metodę syntezy fluoropochodnych PEA oraz ich izotopomerów znakowanych deuterem w pozycji (1R) łańcucha bocznego, która polegała na enzymatycznej dekarboksylacji fluoropochodnych L-Phe. Reakcja była katalizowana przez enzym dekarboksylazę L-fenyloalaninową (EC 4.1.1.53) wyizolowaną z *Streptococcus faecalis* [2]. Źródłem izotopu wodoru była $^2\text{H}_2\text{O}$.

1. B. del Rio, B. Redruello, M. Fernandez, M. Cruz Martin, V. Ladero, M. A. Alvarez, Food Chemistry, 2020, 331, 127303
2. S. Dragulska, E. Winnicka, M. Kańska, Isot Environ Health Stud, 2014, 50, 2, 269



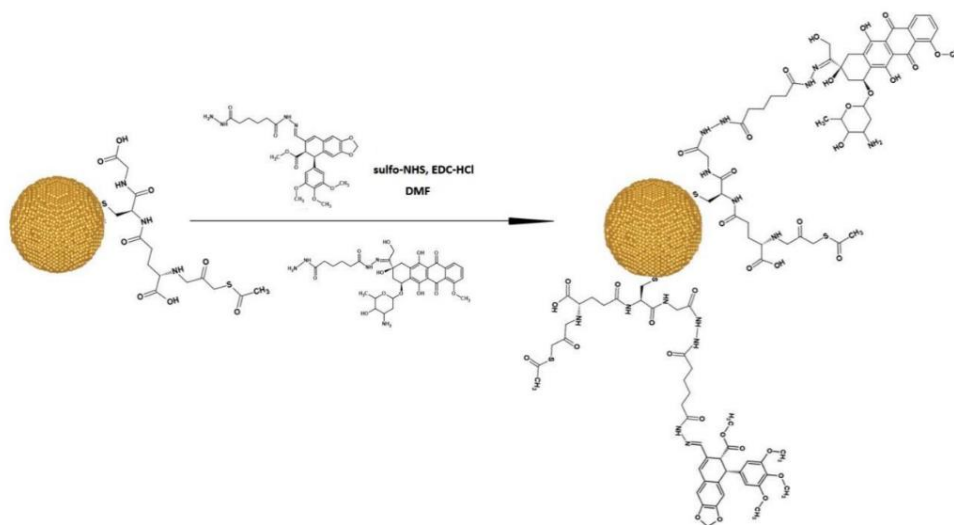
Synteza i charakterystyka organiczno-nieorganicznych układów Au-GSH z cytotoksycznymi ligandami hydrazonowymi jako modelowych nanoplatform do selektywnego uwalniania leków w środowisku nowotworowym – badania strukturalne i ocena aktywności biologicznej *in vitro*

Bartosz Smereczyński, Paulina Radzka, Ewelina Tomczyk, Katarzyna Zabielska, Michał Wójcik

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, mwojcik@chem.uw.edu.pl

Wystąpienie poświęcone będzie zagadnieniom z pogranicza chemii organicznej i materiałowej, obejmującym projektowanie, syntezę oraz charakterystykę analityczną nanostruktur metali szlachetnych. Szczególną uwagę poświęcono modyfikacji nanocząstek złota w kontekście ich zastosowania w celowanej terapii przeciwnowotworowej. W części wprowadzającej przedstawione zostaną podstawowe definicje, klasyfikacje oraz terminologia związana z zastosowaniem nanocząstek w transporcie i kontrolowanym uwalnianiu substancji leczniczych, ze szczególnym uwzględnieniem układów organiczno-nieorganicznych.

W części badawczej przedstawiono wyniki syntezy, funkcjonalizacji i oceny nanocząstek złota pokrytych glutationem (Au-GSH), zaprojektowanych jako platforma do przyłączania karbonylowych pochodnych cytostatyków za pomocą pH-wrażliwych wiązań hydrazonowych. Układy charakteryzowano metodami UV-Vis, FTIR i TEM, a ich zdolność do uwalniania terapeutyku w warunkach kwaśnych oraz cytotoksyczność wobec komórek U2OS oceniono *in vitro*. Wyniki potwierdzają uniwersalność chemoselektywnej koniugacji hydrazonowej jako strategii selektywnego dostarczania leków w środowisku nowotworowym.



Rys. 1. Schemat modyfikacji nanocząstek złota (Au-GSH) poprzez kowalencyjne przyłączenie pochodnych cytostatyków zawierających fragment hydrazonowy, z wykorzystaniem aktywatorów EDC/NHS.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu OPUS nr UMO-2019/35/B/ST5/04232

1. G.Kołodziej, S.Szostak, E. Tomczyk, M. Wójcik; Chemistry – A European Journal 29, 71, 19, 2023, e202301843;
2. J. Hajtuch, N. Hante, E. Tomczyk, M. Wojcik, M. Radomski, M. Jose Santos-Martinez; I. Inkielewicz-Stepniak; International Journal of Nanomedicine 2019, 14 7399–7417
3. K. Kurpiejewski, A. Jędrych, P. Borkowska, M. Łukaszewicz, K. Piecyk; R. Worch; M. Wójcik; M. Jankowska-Anyska; Journal of Drug Delivery Science and Technology 2025, 107, 106820

**Poszukiwanie rdzeni amyloidegennych (hot spots) α -synukleiny,
której agregaty odpowiadają za rozwój choroby Parkinsona**

Blanka Zybert, Joanna Lewandowska, Justyna Fraczyk, Beata Kolesinska

*Instytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź**257243@edu.p.lodz.pl*

Choroba Parkinsona jest postępującą chorobą neurodegeneracyjną, która rozwija się stopniowo i podstępnie, często przez wiele lat, zanim pojawiają się charakterystyczne objawy ruchowe. Choroba Parkinsona jest drugą najczęściej występującą chorobą neurodegeneracyjną po chorobie Alzheimera. Obecnie na chorobę Parkinsona cierpi około 8,5 miliona osób na całym świecie. Światowa Organizacja Zdrowia przewiduje, że do 2040 roku liczba pacjentów z chorobą Parkinsona może wzrosnąć do 12 milionów. W Polsce na chorobę Parkinsona zdiagnozowano około 100 000 dorosłych osób. Każdego roku w Polsce diagnozę otrzymuje około 8 000 nowych pacjentów. Według danych WHO z 2020 roku. α -Synukleina odgrywa kluczową rolę w patogenezie choroby Parkinsona. Jest to białko występujące naturalnie w mózgu, gdzie w warunkach fizjologicznych pełni ważne funkcje, m.in. w regulacji homeostazy dopaminy, tworzeniu zakończeń synaptycznych, utrzymaniu funkcji synaps i uwalnianiu neuroprzekaźników. W chorobie Parkinsona α -synukleina przyjmuje nieprawidłową konformację i ma tendencję do agregacji i tworzenia nierozpuszczalnych struktur. Pierwszym etapem jest tworzenie rozpuszczalnych oligomerów (tzw. protofibrili) złożonych z kilkunastu cząsteczek α -synukleiny. Uważa się, że te oligomery są pierwotną przyczyną obumierania neuronów dopaminergicznych. Następnie oligomery te ulegają dalszej agregacji, tworząc większe, nierozpuszczalne złoże, które odkładają się wewnątrz neuronów w postaci charakterystycznych ciał Lewy'ego. W warunkach fizjologicznych α -synukleina utrzymuje homeostazę dopaminy, hamując aktywność hydroksylazy tyrozynowej (HT). Reguluje również proces magazynowania i uwalniania dopaminy z pęcherzyków synaptycznych oraz jej wychwyt zwrotny przez transporter dopaminy (DAT). W chorobie Parkinsona, w wyniku agregacji α -synukleiny, poziom rozpuszczalnej formy tego białka w cytozolu neuronów dopaminergicznych obniża się. Nieprawidłowo zagregowana α -synukleina traci swoje fizjologiczne funkcje i kontrolę nad aktywnością HT i DAT. Prowadzi to do nadmiernego gromadzenia się dopaminy w cytoplazmie neuronów. Badania sugerują również, że toksyczne agregaty α -synukleiny mogą być usuwane z jednego neuronu i pochłaniane przez kolejny, co prowadzi do rozprzestrzeniania się zmian w mózgu (tzw. hipoteza Braaka) [1].

Celem prowadzonych w Instytucie Chemii Organicznej PŁ badań jest identyfikacja minimalnych fragmentów α -synukleiny odpowiedzialnych za inicjację procesu agregacji białka oraz opracowanie strategii hamowania procesu agregacji. W pierwszym etapie otrzymano cztery fragmenty α -synukleiny: EQVTNVGGAV, VTGVTAVAQK, TVEGAGSIAA oraz ATGFFV. Peptydy otrzymano metodą syntezy na fazie stałej (SPPS) z zastosowaniem triazynowych reagentów kondensujących oraz strategii Fmoc/tBu [2]. Potencjał agregacyjny otrzymanych peptydów wykonano z technik opartych na fluorescencji z tioflawiną T, spektroskopii UV-VIS oraz technik mikroskopowych. Na podstawie uzyskanych danych planowana jest synteza analogów peptydowych zawierających reszty N-metylo-aminokwasowe, których celem będzie zaburzenia stabilizacji agregatów odpowiedzialnych za ich stabilizację struktur agregacyjnych. Ostatecznym celem badań jest stworzenie podstaw dla nowych podejść terapeutycznych ukierunkowanych na molekularne zahamowanie procesów neurodegeneracyjnych charakterystycznych dla choroby Parkinsona i innych zaburzeń związanych z fałdowaniem białek.

1. P. Calabresi, i in., Cell Death Dis., 2023, 14, 176.

2. B. Kolesińska, i in., Eur. J. Org. Chem., 2015, 401-408.

N2-modyfikowane analogi kapu jako potencjalne narzędzia w inżynierii RNA

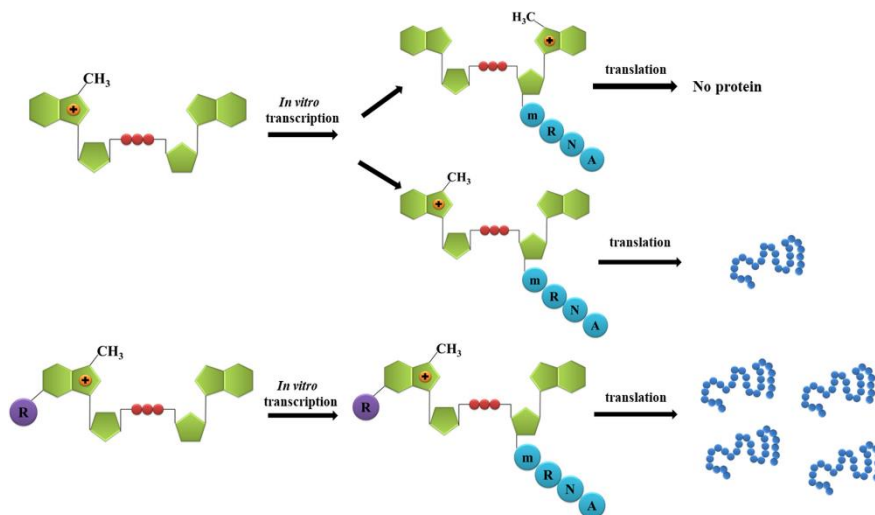
Karolina Piecyk, Karol Kurpiejewski, Renata Grzela, Marzena Jankowska-Anyska

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Krakowskie Przedmieście 26/28, 00-928, Warszawa, Polska,

kpiecyk@chem.uw.edu.pl

W ostatnich latach technologia oparta na terapeutycznym zastosowaniu mRNA jest jedną z najbardziej dynamicznie rozwijających się dziedzin nauki. mRNA daje nowe możliwości i pozwala na szybkie przygotowanie skutecznych leków przy relatywnie niskich kosztach. Te szerokie możliwości wynikają m.in. z obecności małej struktury kapu na 5' końcu mRNA.

Struktura kapu, która składa się z 7-metyloguanozyny połączonej poprzez mostek 5'-5' trifosforanowy z pierwszym transkrybowanym nukleozydem, jest rozpoznawana przez wysoce wyspecjalizowane białka wiążące kap i jest zaangażowana w wiele procesów, w tym inicjację translacji. Wśród wielu różnych analogów kapów, które zostały otrzymane, systematycznie rozwijane są te modyfikowane w pozycji N2 7-metyloguanozyny.



Rys. 1 Wpływ analogów kapu zmodyfikowanych w pozycji N2 dinukleotydu w porównaniu z wzorcowym m⁷GpppG

Kapy modyfikowane w pozycji N2 w postaci mono- lub di-nukleotydów wykazują korzystne właściwości biologiczne, a także wysoką zdolność do hamowania procesu translacji. Zmodyfikowane dinukleotydy efektywnie i poprawnie włączają się w strukturę transkryptu mRNA, co czyni je interesującą alternatywą dla analogów typu ARCA. Ponadto, transkrypty mRNA zawierające kap zmodyfikowany w pozycji N2 wykazują bardzo wysoką aktywność translacyjną. Dalsze badania pokazują że odpowiednio modyfikowane w pozycji N2 analogi mogą również zostać wykorzystane do pokrycia powierzchni nanocząstek złota. Dlatego też N2 modyfikowane analogi mogą mieć w przyszłości zastosowanie jako terapeutyki przeciwnowotworowe oraz jako pożądane narzędzia w inżynierii RNA.

67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



S05

CHEMIA MATERIAŁÓW FUNKCJONALNYCH I NANOMATERIAŁÓW

**Donorowo-akceptorowe wielkocząsteczkowe półprzewodniki
organiczne jako prekursory nowych materiałów elektronicznych,
elektrochromowych i fotoelektrokatalitycznych**

Roman Gańczarczyk¹, Renata Rybakiewicz², Małgorzata Zagórska¹,
Irena Kulszewicz-Bajer¹, Adam Proń¹

¹ Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

² Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Szkoła Nauk Ścisłych, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego,
Wóycickiego 1/3, 01-815 Warszawa

Naprzemienne kopolimery donorowo-akceptorowe otrzymać można przez polimeryzację kondensacyjną odpowiednio funkcjonalizowanych monomerów A i D lub poprzez polimeryzację elektrochemiczną związków odtwarzających jednostkę powtarzalną polimeru¹. W prezentacji omówione zostaną kopolimery typu -(DAD)- zawierające ditienopirolole lub karbazolowe jednostki donorowe (D) oraz benzotiadiazolowe, diketopirolopirolole, tiadiazolowe, tetrazynowe lub diimido-naftalenowe jednostki akceptorowe (A). Szczegółowo zostaną omówione metody ich otrzymywania, ich właściwości elektrochemiczne oraz spektroelektrochemiczne (UV-vis-NIR, EPR, spektroskopia Ramana).

Polimery te charakteryzują się bardzo małą wartością przerwy energii wzbronionych. Cecha ta, w połączeniu z odwracalnością procesów redoksowych, zarówno utleniania jak i redukcji, powoduje, że wykazują one bardzo ciekawe właściwości elektrochromowe^{2,3}, włączając w to elektrochromizm w bliskiej podczerwieni – zjawisko bardzo pożądane z technologicznego punktu widzenia. Pre- lub post-polimeryzacyjna funkcjonalizacja tych polimerów podstawnikami hydrofilowymi pozwala na ich zastosowanie jako warstw aktywnych w organicznych, ambipolarnych tranzystorach elektrochemicznych (OETC) działających w elektrolitach wodnych⁴, co również jest cechą cenną i pożądaną lecz rzadko spotykaną wśród półprzewodników organicznych. Wreszcie warstwy polimerów donorowo-akceptorowych mogą służyć jako fotokatody w procesie prowadzonej w świetle widzialnym fotoelektrokatalitycznej redukcji tlenu do nadtlenu wodoru⁵.

Podziękowanie: Przedstawione badania finansowane były z grantu NCN No. 2022/45/B/ST5/02120.

1. P. Bujak, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, V. Maurel, I. Wielgus, A. Proń, Chem. Soc. Rev. 2013, 23, 8895.
2. R. Rybakiewicz-Sekita, P. Toman, R. Gańczarczyk, J. Drapała, P. Ledwoń, M. Banasiewicz, L. Skórka, A. Matyjasiak, M. Zagórska, A. Pron, J. Phys. Chem. B 2022, 126, 4089.
3. R. Rybakiewicz, R. Gańczarczyk, M. Charyton, L. Skórka, P. Ledwoń, R. Nowakowski, M. Zagórska, A. Proń, Electrochimica Acta 2020, 358, 136922.
4. R. Gańczarczyk, M. Rudowska, M. Gryszel, A. Proń, R. Rybakiewicz-Sekita, E. Głowacki, Small 2025, 2411219.
5. R. Gańczarczyk, R. Rybakiewicz-Sekita, M. Gryszel, J. Drapała, M. Zagórska, E. Głowacki, Adv. Mater. Interfaces 2023, 10, 2300270.



Termometria luminescencyjna bazująca na strukturalnym przejściu fazowym pierwszego rzędu

Łukasz. Marciniak^{1*}, Anam Javaid¹, Muhammad. Abbas¹, Małgorzata Kubicka¹, Maja Szymczak¹

Instytut Niskich Temperatur I Badań Strukturalnych PAN, Wrocław, Polska

l.marciniak@intibs.pl

Termometria luminescencyjna oparta na stosunku intensywności emisji z dwóch termicznie sprzężonych stanów wzbudzonych oferuje szereg zalet, takich jak prostota implementacji i stabilna praca. Niemniej jednak, metoda ta cechuje się stosunkowo niską czułością względną na zmiany temperatury, co wynika z faktu, że jej wartość jest bezpośrednio proporcjonalna do różnicy energii między tymi poziomami.

W celu przewyższenia tego ograniczenia, zaproponowano niedawno nowatorskie podejście polegające na wykorzystaniu materiałów nieorganicznych wykazujących termicznie indukowane przejście fazowe pierwszego rzędu, które wpływa na właściwości spektroskopowe domieszek w postaci jonów lantanowców. Takie przemiany strukturalne zmieniają lokalną symetrię jonów domieszki, co prowadzi do modyfikacji liczby i intensywności składowych Starka w widmie emisji oraz zmian w prawdopodobieństwie radiacyjnej depopulacji stanów wzbudzonych. Zjawiska te umożliwiają opracowanie termometrów luminescencyjnych o wyjątkowo wysokiej czułości względnej.

Pomimo wymienionych korzyści, podejście to wiąże się z dwoma głównymi wyzwaniami: (i) stosunkowo wąskim zakresem temperaturowym pracy oraz (ii) obecnością histerezy parametrów termometrycznych pomiędzy cyklami nagrzewania i chłodzenia, co może wpływać na wiarygodność pomiarów.

W ramach wykładu przedstawione zostaną podstawy termometrii luminescencyjnej opartej na przejściach fazowych, ze szczególnym uwzględnieniem metod ratiometrycznych oraz opartych na czasie życia. Omówione zostaną strategie ograniczania powyższych ograniczeń, takie jak dostrajanie składu chemicznego oraz stabilizacja poprzez cykliczne nagrzewanie i chłodzenie. Ponadto zaprezentowany zostanie wpływ morfologii materiału na parametry termometryczne, w szczególności na czułość względną, w kontekście projektowania praktycznych czujników temperatury.

Podziękowanie: Ta praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu numer DES-2022/45/B/ST5/01629

1. L. Marciniak, W. Piotrowski, M. Szalkowski, V. Kinzhybalo, M. Drozd, M. Dramicanin, A. Bednarkiewicz, *Chem. Eng. J.* 2022, 427, 131941.

2. L. Marciniak, W. Piotrowski, M. Szymczak, C. D. S. Brites, V. Kinzhybalo, H. Suo, L.D. Carlos, F. Wang, *ACS Appl. Mater. & Interf.* 2024, 16, 26439

Zastosowanie luminescencyjnych nanocząstek w biologicznych badaniach nano- i mikroplastiku

Tomasz Grzyb¹, Joanna Musiał¹, Klaudia Krysiak-Smułek¹, Anna Ekner-Grzyb²,
Dominika Przybylska¹, Natalia Jurga¹, Cátia Venâncio³, Isabel Lopes³, František Štětina⁴,
Hans H. Gorris⁴, Zdeněk Farka⁴

¹ Zakład Ziem Rzadkich, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

² Zakład Biologii Komórki, Wydział Biologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

³ Centre for Environmental and Marine Studies (CESAM) & Department of Biology, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

⁴ Department of Biochemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno, Czech Republic
tgrzyb@amu.edu.pl

Nano- i mikroplastiki należą obecnie do jednych z najintensywniej badanych zagrożeń środowiskowych. Najnowsze odkrycia naukowe ujawniają świat zanieczyszczony na wielu poziomach przez pozostałości po degradacji tworzyw sztucznych. Częstki te wykryto w środowiskach sięgających od głębin oceanów po lodowce Antarktydy. Mimo to, monitorowanie transmisji nano- i mikroplastiku jest dziedziną wciąż rozwijającą się i wymagającą dalszych badań.

Jedną z obiecujących metod wizualizacji nano- i mikroplastiku w roślinach i bezkręgowcach jest zastosowanie cząstek znakowanych barwnikami luminescencyjnymi. Wykrycie sygnałów luminescencyjnych umożliwia potwierdzenie obecności nano- i mikroplastiku w badanych układach. Niestety, autofluorescencja materiałów biologicznych często zakłóca dokładne wykrywanie tak znakowanych cząstek. Skutecznym rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie nanocząstek luminescencyjnych, takich jak nanocząstki up-konwertujące (UCNPs), np. $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$. UCNPs absorbują promieniowanie wzbudające w zakresie podczerwieni, w którym to materiały biologiczne wykazują niższą absorpcję, niż w zakresie UV-VIS. Zaabsorbowane promieniowanie ulega konwersji, np. do zakresu światła widzialnego. Umożliwia to wizualizację nano- i mikroplastików zawierających UCNPs w próbkach biologicznych bez zakłóceń ze strony autofluorescencji.

Innym obiecującym podejściem do śledzenia absorpcji nano- i mikroplastików przez rośliny lądowe lub organizmy wodne, takie jak rozwielitka *Daphnia magna*, jest wykorzystanie polimerów zawierających nanocząstki wykazujące długotrwałą luminescencję. Materiały te emitują światło przez kilka sekund po zakończeniu wzbudzenia, co pozwala na użycie mikroskopii fluorescencyjnej do wykrywania, czy badany organizm zaabsorbował cząstki plastiku – bez wzbudzenia autofluorescencji. Nanocząstki takie jak $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (ZGO) są szczególnie odpowiednie do tego celu ze względu na emisję w zakresie pierwszego okna biologicznego.

W przeprowadzonych badaniach zastosowano nano- i mikrocząstki polistyrenu (PS) oraz politereftalanu etylenu (PET) znakowane UCNPs i ZGO w celu ich wizualizacji w wybranych roślinach (m.in. pszenica zwyczajna, *Triticum aestivum*) oraz w prostych organizmach wodnych (m.in. w rozwielitkach *Daphnia magna*). Materiały scharakteryzowano pod względem właściwości strukturalnych, morfologicznych i spektroskopowych. Obrazowanie prowadzono z wykorzystaniem zmodyfikowanego mikroskopu Nikon ECLIPSE Ti2 oraz czytnika płytek Upcon®. Uzyskane wyniki potwierdzają możliwość wizualizacji luminescencyjnie znakowanych nano- i mikroplastików, co poszerza zakres technik laboratoryjnych pomocnych w badaniach nad tym globalnie istotnym zagadnieniem.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki OPUS, nr 2022/45/B/ST5/00604, pt. „Synteza nano- i mikroplastiku znakowanego up-konwertującymi nanocząstkami w celu jego wizualizacji i monitorowania w materiałach biologicznych”.



Fotoluminescencyjne kompleksy metali do konstrukcji zaawansowanych sensorów wilgotności i temperatury

Szymon Choraży,¹ Marta Niemiec,¹ Maja Romanowska,¹ Aleksander Hoffman,¹ Jan Rzepiela,¹
Jakub J. Zakrzewski,¹ Mikołaj Żychowicz,¹ Michał Liberka,¹ Robert Jankowski,¹ Sebastian Baś,²
Keisuke Matsuura,³ Fumitaka Kagawa,³ Junhao Wang,⁴ Hiroko Tokoro,⁴ Shin-ichi Ohkoshi⁵

¹Grupa Wielofunkcyjnych Materiałów Luminescencyjnych (multilumimater.pl), Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków. E-mail: simon.chorazy@uj.edu.pl

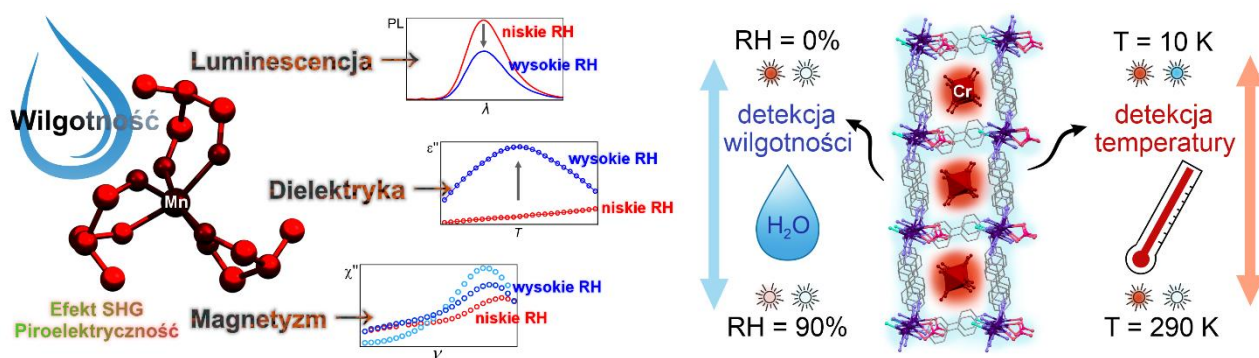
²Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków.

³RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS), 2-1 Hirosawa, Wako, 351-0198, Japonia

⁴Faculty of Pure and Applied Sci., Univ. of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japonia

⁵Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japonia

Materiały luminescencyjne emitujące światło pod wpływem absorpcji fotonów lub przepływu prądu elektrycznego są projektowane i badane w kontekście szeregu zastosowań obejmujących diody LED, wyświetlacze, pamięci optyczne, czujniki bodźców chemicznych i fizycznych, czy bio-obrazowanie. Są one konstruowane w oparciu o fazy tlenkowe, fluorkowe i siarczkowe z udziałem jonów metali lub też cząsteczki organiczne. Alternatywnie, można je konstruować w oparciu o kompleksy metali, w tym metali przejściowych wykazujących przejścia elektronowe przeniesienia ładunku lub d-d oraz lantanowców wykazujących przejścia elektronowe f-f/d-f. W Grupie Wielofunkcyjnych Materiałów Luminescencyjnych ważną częścią pracy jest projektowanie, synteza i charakterystyka nowych materiałów fotoluminescencyjnych zbudowanych z kompleksów metali bloku d i/lub f wbudowanych w heterometaliczne polimery koordynacyjne lub jonowe hybrydy molekularne.¹⁻³ Materiały te są projektowane pod kątem ich wielofunkcyjnego charakteru realizowanego poprzez łączenie efektów luminescencyjnych z magnetycznymi czy di-elektrycznymi lub też poprzez wzmacnianie ich czułości na czynniki zewnętrzne. W ramach tego wykładu pokazane zostaną przykłady zastosowania kompleksów metali do konstrukcji materiału molekularnego wykazującego przełączalność efektów optycznych, dielektrycznych i magnetycznych za pomocą wilgotności (kompleksy Mn^{II}) oraz materiału działającego jako sensor wilgotności i temperatury z wykorzystaniem ratiometrycznej odpowiedzi układu obejmującej emisję kompleksów Cr^{III} i łącznika organicznego (Rys. 1).^{4,5}



Rys. 1. Przykłady otrzymanych materiałów opartych na kompleksach metali, wykazujących wielofunkcyjną odpowiedź na zmiany wilgotności (lewa strona) oraz czułość luminescencji na zmiany wilgotności i temperatury (prawa strona).^{4,5}

1. J. Wang, J. J. Zakrzewski, M. Żychowicz, Y. Xin, H. Tokoro, S. Choraży, S. Ohkoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 62, e202306372.
2. M. Liberka, M. Żychowicz, J. Hooper, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, S. Choraży, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 62, e202308284.
3. J. J. Zakrzewski, R. Jankowski, M. Romanowska, J. Wang, D. Pinkowicz, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, S. Choraży, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2025, 64, e202424651.
4. A. Hoffman, M. Żychowicz, J. Wang, K. Matsuura, F. Kagawa, J. Rzepiela, M. Heczko, S. Baś, H. Tokoro, S. Ohkoshi, S. Choraży, *Chem. Sci.* 2025, 16, 8979.
5. M. Niemiec, J. J. Zakrzewski, M. Reczyński, S. Choraży, *Adv. Optical Mater.* 2025, 13, 2403564.

Połączenie fotoluminescencji i mechanoluminescencji do optycznego monitorowania ciśnienia i temperatury

Marcin Runowski^{1,*}, Teng Zheng², Przemysław Woźny¹, Kevin Soler-Carracedo¹,
Jan Moszczyński¹, Sebastian Mahlik³, Denfeng Peng⁴

¹Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614, Poznań, Poland
*email: runowski@amu.edu.pl

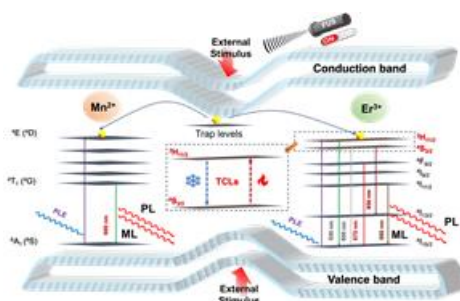
²Hangzhou City University, School of Information and Electrical Engineering, Hangzhou 310015, China

³University of Gdansk, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Gdansk 80-308, Poland

⁴Key Laboratory of Optoelectronic Devices, College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China

Mechanoluminescencja (ML) to zjawisko fotofizyczne umożliwiające generowanie światła wywołanego falami mechanicznymi lub akustycznymi. Z kolei termometria fotoluminescencyjna (PL) to nowoczesna technika zdalnego, nieinwazyjnego pomiaru temperatury. Jednak efektywne połączenie obu podejść nadal stanowi wyzwanie, ponieważ niska intensywność sygnału ogranicza ich jednoczesne zastosowanie w praktycznych zastosowaniach.

Przedstawiamy pierwsze wykorzystanie termometrii optycznej opartej na ML do monitorowania temperatury w czasie rzeczywistym w działających urządzeniach elektromechanicznych, wraz z wizualizacją siły i dźwięku, przy użyciu heterostruktury ZnS/CaZnOS domieszkowanej Er^{3+} - Mn^{2+} , jako materiału aktywnego mechanoluminescencyjnie. Materiały takie wykazują intensywną, fotoluminescencję oraz wielobarwną ML, w zależności od składu chemicznego i zastosowanego bodźca. Temperaturowo zależna fotoluminescencja służy do kalibracji odpowiedzi termometrycznej, co umożliwia dalsze wykorzystanie sygnału ML wywołanego tarcie lub dźwiękiem do pomiaru temperatury i wizualizacji w układach ogrzewanych, poddawanych działaniom ultradźwięków lub pracy mechanicznej. To podejście wykazuje doskonały potencjał aplikacyjny konwersji dźwięku na światło w zdalnym monitorowaniu temperatury bez użycia światła wzbudzającego.



Rys. 1 Schemat foto- i mechanoluminescencji w ZnS/CaZnOS domieszkowanym jonami Er^{3+} i Mn^{2+} .

Pokazujemy również opracowanie wysoce czułego czujnika ciśnienia i temperatury opartego na nieorganicznym materiale $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$, wykazującym długotrwałą fotoluminescencję oraz mechanoluminescencję. Badany materiał został wydrukowany w technologii druku 3D poprzez połączenie z żywicą polimerową do znakowania optycznego, kodowania 8-bitowego, jak również wytworzenia kodów QR, przy wykorzystaniu luminescencji długotrwałej.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki – NCN (2023/50/E/ST5/00021).

1. T. Zheng, M. Runowski, I. R. Martín, K. Soler-Carracedo, L. Peng, M. Skwierczyńska, M. Sójka, J. Barzowska, S. Mahlik, H. Hemmerich, et al., *Advanced Materials*, 2023, 35, 2304140.
2. T. Zheng, J. Luo, D. Peng, L. Peng, P. Woźny, J. Barzowska, M. Kamiński, S. Mahlik, J. Moszczyński, K. Soler-Carracedo, F. Rivera-López, H. Hemmerich, M. Runowski, *Advanced Science*, 2024, 11, 2408686.

**Wpływ metody syntezy na mechanizm procesów luminescencji
zachodzących w wybranych nieorganicznych perowskitach**Dagmara Stefańska, Thi Hong Quan Vu, Bartosz Bondzior, Przemysław Dereń*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu**D.Stefanska@intibs.pl*

Związki krystalizujące w strukturze perowskitu to grupa materiałów, która od wielu lat jest bardzo intensywnie badana w dziedzinie chemii i fizyki ciała stałego. Ogólny wzór nieorganicznych perowskitów jest wyrażany jako ABX_3 , gdzie A i B oznaczają kationy metali o różnych promieniach jonowych, a X oznacza anion, najczęściej tlenkowy. Częściowe podstawienie kationów jest powszechną metodą modyfikacji składu perowskitów, która wpływa na wykazywane przez nie właściwości fizykochemiczne, a w szczególności właściwości luminescencyjne.

W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie związkami, w których połowa mniejszych kationów w pozycji B jest zastąpiona innym kationem. Materiały takie nazywane są podwójnymi perowskitami, a ich ogólny wzór wyraża się jako $A_2B'B''X_6$. Do interesujących przedstawicieli podwójnych perowskitów należą m.in. wolframiany ($A_2B'WO_6$) i tytaniały ($A_2B'TiO_6$), które stanowią ważne grupy materiałów nieorganicznych o atrakcyjnych właściwościach luminescencyjnych. Grupy wolframianowe i tytaniałowe (WO_6/TiO_6) mogą wykazywać szerokie pasmo emisyjne zlokalizowane w widzialnym obszarze widma elektromagnetycznego¹⁻³. Emisja WO_6/TiO_6 (matrycy) ulega zazwyczaj szybkiemu wygaszeniu wraz ze wzrostem temperatury, jednakże w przypadku próbek domieszkowanych kationami lantanowców lub metali przejściowych zachodzi efektywny transfer energii z matrycy do jonów domieszki.

W trakcie wykładu zostanie omówiony wpływ metody syntezy oraz warunków wygrzewania wspomnianych perowskitów na rodzaj i intensywność obserwowanej luminescencji, a także na stosunek intensywności emisji matrycy do emisji jonów domieszki. W trakcie badań okazało się, że w niektórych przypadkach zastosowanie jonów K^+ jako kompensatorów ładunku zamiast jonów Li^+ istotnie wpływa na typ i charakter obserwowanej luminescencji. W rezultacie możliwa jest efektywna regulacja wydajności transferu energii pomiędzy matrycą, a jonami domieszkowymi, co pozwala na kontrolowanie czułości oraz zakresu działania termometrów luminescencyjnych opartych na tego typu perowskitach.

1. J.H. Bode, A.B. van Oosterhout, J. Lumin. 1975, 10, 237
2. G. Blasse, A.F. Corsmit, J. Solid State Chem. 1973, 6, 513
3. D. Stefańska, B. Bondzior, T.H.Q. Vu, N. Miniajluk-Gawel, P.J. Dereń, J. Alloys Compd. 2020, 842, 155742
4. D. Stefańska, B. Bondzior, M. Winiarski, P.J. Dereń, Ceram. Int. 2023, 49, 16038

Nanomateriały wykazujące przedłużoną luminescencję – funkcjonalizacja powierzchni dla zastosowań w biologii i medycynie

Piotr Kuich¹, Urszula Bazylińska², Dominika Wawrzyńczyk¹

¹*Instytut Materiałów Zaawansowanych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
ul. Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370, Wrocław, Polska*

²*Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
ul. Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370, Wrocław, Polska*

dominika.wawrzynczyk@pwr.edu.pl

Możliwość obserwacji tzw. przedłużonej luminescencji w nanomateriałach, całkiem niedawno otworzyła kolejną gałąź zastosowań dla tych aktywnych optycznie układów. Przedłużona luminescencja to proces, który pozwala zaobserwować kilkusekundową, godzinną, a nawet dniową emisję światła po ustaniu wzbudzenia. Materiały wykazujące przedłużoną luminescencję mogą być skutecznie aktywowane światłem przed wprowadzeniem ich np. do układów biologicznych, w tym do pojedynczych komórek lub tkanek. Tym samym pozwalają uniknąć negatywnie wpływających na warunki eksperymentu procesów auto-fluorescencji lub rozpraszania przez dany materiał biologiczny. Dlatego tego typu znaczniki są obecnie porównywane do „bio-luminescencyjnych” sond optycznych z możliwością zastosowania ich w bio-obrazowaniu lub wysoko czułej detekcji [1].

Dużym wyzwaniem dla tego typu materiałów, o potencjalnych zastosowaniach biologicznych, jest jednak funkcjonalizacja ich powierzchni. Odpowiednio dobrane związki organiczne przyłączone do powierzchni nanocząstek, lub modyfikowane za pomocą procesu enkapsulacji, stanowiąc ich nośniki, mogą znacząco obniżyć cytotoksyczność aktywnego ładunku (tzw. „cargo”) przy jednoczesnym zwiększonym wychwycie komórkowym. Na podstawie doniesień literaturowych zostały otrzymane dwie serie nanomateriałów [2, 3] wykazujących przedłużoną luminescencję, o kształcie nanoprętów i nanosfer, które następnie scharakteryzowano pod kątem krystalograficznym, morfologicznym i spektroskopowym. Funkcjonalność biologiczną otrzymanych układów otrzymano stosując dwa odmienne podejścia do funkcjonalizacji ich powierzchni:

1. Powierzchnia pojedynczych nanoprętów Zn_2GeO_4 domieszkowanych jonami Mn^{2+} została sfunkcjonalizowana przy użyciu białka pochodzącego z wirusa SARS-CoV-2, co obniżyło cytotoksyczność otrzymanych materiałów, a jednocześnie zapewniło ich zwiększony wychwyt przez komórki nowotworowe posiadające specyficzne receptory na powierzchni.
2. Nanocząstki ZnGa_2O_4 domieszkowane jonami Cr^{3+} w większej ilości zostały zamknięte w organicznym nośniku wraz z dodatkową ko-enkapsulacją hydrofilowych i hydrofobowych związków o właściwościach fotouczulających (róż bengalski, chloryna e6). Odpowiedni dobór właściwości spektroskopowych otrzymanych nanocząstek i fotouczulaczy pozwolił na generację reaktywnych form tlenu przy zastosowaniu techniki frakcjonowanego wzbudzenia.

Otrzymane wyniki prezentują duży potencjał nanomateriałów wykazujących przedłużoną luminescencję dla zastosowań w nano-medycynie i nano-diagnostyce. Synergiczne wykorzystanie właściwości optycznych badanych nanomateriałów i technik funkcjonalizacji powierzchni pozwoliło na opracowanie inteligentnych nanoobiektów o znaczeniu teranostycznym.

Podziękowanie: Badania były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu OPUS (2022/47/B/ST5/01138).

1. Y. Wang, X-B Yin, Coordination Chemistry Reviews, 2025, 522, 216192.
2. J. Wang, Q. Ma, W. Zheng, H. Liu, C. Yin, F. Wang, X. Chen, Q. Yuan, W. Tan, ACS Nano, 2017, 11, 8185–8191.
3. Y.E. Serge-Correales, D. Neumeyer, S. Ullah, R. Mauricot, Q. Zou, S. J. L. Ribeiro, M. Verelst, Langumir, 2023, 39, 1495 – 1506.



Od temperatur kriogenicznych po ekstremalne: termometria luminescencyjna z pojedynczym aktywatorem

Dagmara Kulesza¹, Justyna Zeler¹, Markus Suta², Eugeniusz Zych¹

¹Wydział Chemii Uniwersytet Wrocławski ul. F. Joliot-Curie 14 50 – 383 Wrocław

²Inorganic Photoactive Materials, Institute of Inorganic Chemistry, Heinrich Heine University Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Niemcy

³Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Bautzner Landstrasse, 40001328 Dresden, Niemcy

dagmara.kulesza@uwr.edu.pl

Termometria luminescencyjna staje się ważnym narzędziem bezkontaktowego pomiaru temperatury w różnych obszarach – od inżynierii materiałowej i nauk biomedycznych po monitoring środowiska [1]. Istotnym wyzwaniem pozostaje wciąż jednak uzyskanie wysokiej względnej czułości temperaturowej połączonej z szerokim zakresem pomiarowym, nawet powyżej 1000 °C, oraz wysokim stosunkiem sygnału do szumu [2].

W prezentacji przedstawimy wyniki badań nad szeregiem materiałów domieszkowanych jonami Pr³⁺, opracowanych na potrzeby termometrii luminescencyjnej. Pokażemy unikalne cechy luminescencji Pr³⁺, które czynią go szczególnie interesującym aktywatorem w pomiarach temperatur zarówno w warunkach kriogenicznych, jak i wysokotemperaturowych. Śledząc wpływ oddziaływania matrycy krystalicznej z jonami Pr³⁺, omówimy możliwości projektowania właściwości luminescencyjnych fosforów, kluczowych w termometrii optycznej.

W prezentacji przedstawione zostaną najnowsze wyniki badań nad luminofores o strukturze granatu - Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Pr. Pokażemy wyniki kompleksowej analizy temperaturowo-zależnej luminescencji stacjonarnej i czasowo-rozdzielczej wraz z modelowaniem procesów przepływu energii między poziomami wzbudzonymi Pr³⁺. Przedyskutujemy rolę matrycy krystalicznej luminoforu w kształtowaniu temperaturowej odpowiedzi luminescencji Pr³⁺, a tym samym jej wpływ na parametry istotne dla termometrii optycznej. Utrzymująca się w niemal całym zakresie temperatur od ciekłego helu do ponad 1200 K względna czułość temperaturowa wynosząca ponad 0.5% / K jest ewenementem w termometrii luminescencyjnej.

Uzyskane rezultaty mogą posłużyć jako punkt wyjścia do dalszego rozwoju luminescencyjnych termometrów opartych na jonach Pr³⁺, umożliwiając precyzyjne pomiary temperatury w rozmaitych dziedzinach nauki i techniki.

Podziękowanie: Badania sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) w ramach grantu nr UMO-UMO-2023/51/B/ST5/02341. M.S. wyraża podziękowania stypendium „Young College” Północno-reńsko-westfalskiej Akademii Nauk, Nauk Humanistycznych i Sztuki, a także dofinansowaniu w ramach grantu eksploracyjnego Fundacji Boehringer Ingelheim.

1. C. D. S. Brites, R. Marin, M. Suta, A. N. Carneiro Neto, E. Ximendes, D. Jaque, L. D. Carlos, Adv. Mater. 2023, 35, 2302749.

2. J. M. Herzog, D. Witkowski, D. A. Rothamer, Meas. Sci. Technol. 2021, 32, 054008.



Reversible photochemistry and magnetism of cyanide-bridged molecular solids

Dawid Pinkowicz

Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland

Photochemical processes are widely studied due to the abundance of visible light photons provided by the Sun and the possibility of developing ‘greener’ alternatives to current technologies. When it comes to the control of the magnetization by photons – the so called photomagnetic effect – there are examples among molecular materials showing light induced excited spin state trapping (LIESST)¹ or even among conventional solids such as rare-earth orthoferrites demonstrating light-induced ultrafast spin reorientation.² However, the use of photochemical reactions to exert reversible photomagnetic switching in the solid state is rare. Herein, we will demonstrate and discuss the advantages and challenges of employing photochemical reactions in the design of photomagnetic solids. In particular, the light-driven cyanide dissociation/association in a single crystal of potassium heptacyanomolybdate(III) dihydrate will be presented as the representative example of this strategy.³ Moreover, the use of this and related building blocks in combination with other paramagnetic species will be demonstrated, leading to a significant switching of the magnetic ordering.^{4,5}

Acknowledgements: This research was funded by the European Research Council (ERC) under the EU Horizon Europe research and innovation programme, project LUX-INVENTA, grant agreement no 101045004. Co-authors who contributed to the presented research are acknowledged: Michał Magott, Mirosław Arczyński, Leszek Malec, Michał Rams, Anna Majcher-Fitas, Itziar Oyarzabal Epelde, Nathan Yutronkie, Andrei Rogalev, Mathieu Rouzières, Fabrice Wilhelm, Alexander Schnegg, Thomas Lohmiller, Coen de Graaf, Corine Mathonière and Rodolphe Clérac

1. G. Chastanet, C. Desplanches, C. Baldé, P. Rosa, M. Marchivie, P. Guionneau, *Chem. Sq.*, 2018, 2, 2.
2. A. V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsvetkov, R. V. Pisarev, T. Rasing, *Nature*, 2004, 429, 850.
3. M. Magott, M. Arczyński, L. Malec, M. Rams, M. Rouzières, A. Rogalev, F. Wilhelm, I. Oyarzabal, T. Lohmiller, A. Schnegg, C. de Graaf, C. Mathonière, R. Clérac, D. Pinkowicz, *Nat. Commun.*, 2025, in print
4. M. Magott, M. Reczyński, B. Gawel, B. Sieklucka, D. Pinkowicz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 15876
5. M. Magott, B. Gawel, M. Sarewicz, M. Reczyński, K. Ogorzały, W. Makowski, D. Pinkowicz, *Chem. Sci.*, 2021, 12, 9176

Polarne Nematyki – nowe oblicza starej fazy

Jakub Karcz, Jakub Herman, Natan Rychłowicz, Dorota Węglowska,
Małgorzata Bakiera, Julia Żukowska, Przemysław Kula

Instytut Chemii, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna

przemyslaw.kula@wat.edu.pl

Faza nematyczna jest pierwszą odkrytą fazą ciekłokrystaliczną, to przełomowe wydarzenie rozpoczęło fascynującą historię materiałów mezomorficznych. Początkowo wyłącznie związane z badaniami o charakterze podstawowym, jednak począwszy od lat 60-tych ubiegłego stulecia materiały te znalazły szereg zastosowań, głównie w obszarach technologii zobrazowania informacji oraz przetwarzania sygnałów optycznych. Zmieniały się zastosowania, powstawały nowe klasy materiałów, modyfikowane były właściwości optyczne, elektryczne, lepko-elastyczne – faza nematyczna pozostawała jednak ta sama. Ze względu na występującą dla nematyków symetrię inwersyjną, w myśl której $n=-n$, klasyczna faza nematyczna jest niepolarna, choć składa się z polarnych cząsteczek. Sytuacja zmieniła się diametralnie w ostatniej dekadzie, gdzie po odkryciu nowej fazy N_{TB} , dla której występuje spontaniczne złamanie symetrii lustrzanej, nastąpiło odkrycie nowych faz nematycznych o charakterze polarnym, fazy ferroelektrycznej nematycznej N_F oraz najnowszej fazy ferroelektrycznej nematycznej typu twist-bend N_{TBF} , której natura łączy w sobie spontaniczne złamanie symetrii lustrzanej oraz złamanie symetrii inwersyjnej. Dając początek fazie nematycznej polarnej ze spontaniczną indukcją chiralności zarazem. Wykład stanowi wprowadzający przegląd przez zagadnienia ewolucji fazy nematycznej, zarówno od strony budowy strukturalnej oraz budowy chemicznej materiałów je tworzących w kontekście ostatnich odkryć faz nematycznych polarnych.

Podziękowanie: Składam podziękowania dla Narodowego Centrum Nauki za finansowanie badań w ramach projektu OPUS 2024/53/B/ST5/03275 .

1. Karcz J., Herman J., Rychłowicz N., Kula P., Górecka E., Szydłowska J., Majewski P.W., Pocięcha D. Spontaneous chiral symmetry breaking in polar fluid-heliconal ferroelectric nematic phase (2024) *Science*, 384 (6700), pp. 1096 – 1099
2. Karcz J., Rychłowicz N., Czarnecka M., Kocot A., Herman J., Kula P. Enantiotropic ferroelectric nematic phase in a single compound (2023) *Chemical Communications*, 59 (100), pp. 14807 - 14810



Nowe Fotoinicjatory: Zastosowanie w Jednofotonowej oraz Dwufotonowej Fotopolimeryzacji Rodnikowej i Kationowej jako Klucz do Otrzymywania Zaawansowanych Wysokorozdzielczych Materiałów 3D

Joanna Ortyl^{1,2,3}, Filip Petko^{1,2}, Andrzej Świeży^{1,2}, Małgorzata Noworyta¹, Patryk Szymaszek¹, Agnieszka Sysło¹, Małgorzata Kowalewska¹, Konrad Cyprych⁴, Mariusz Galek²

¹Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska

²Photo HiTech Sp. z o. o., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków, Polska

³Photo4Chem Sp. z o. o., ul. Lea 114, 30-348 Kraków, Polska

⁴Politechnika Wrocławska, Wydział Chemii, Katedra Optyki Materii Miękkiej, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska

W ostatnich latach rozwój technologii drukowania 3D i materiałów kompozytowych wymaga coraz bardziej zaawansowanych i precyzyjnych metod syntezy wysokorozdzielczych struktur. Fotoinicjatory odgrywają kluczową rolę w procesach fotopolimeryzacji, umożliwiając kontrolowaną polimeryzację materiałów pod wpływem odpowiedniego promieniowania świetlnego. W niniejszym badaniu przedstawiamy rozwój nowych fotoinicjatorów dedykowanych zarówno dla jednofotonowej, jak i dwufotonowej fotopolimeryzacji rodnikowej oraz kationowej, co otwiera perspektywę tworzenia skomplikowanych struktur 3D o wysokiej rozdzielczości. Opracowane związki wykazują zwiększoną wrażliwość i selektywność względem różnych długości fal, co pozwala na precyzyjne sterowanie procesem utwardzania materiałów w warunkach przemysłowych i badawczych. Zastosowanie dwufotonowej fotopolimeryzacji umożliwia tworzenie niezwykle szczegółowych i złożonych elementów, które są trudne do osiągnięcia metodami jednofotonowymi. Natomiast fotoinicjatory stosowane w fotopolimeryzacji kationowej rozszerzają zakres materiałów i warunków utwardzania, zapewniając większą elastyczność projektowania struktur 3D w biomedycynie, elektronice czy inżynierii materiałowej. W pracy przedstawiamy syntetyczne podejścia do uzyskania nowych fotoinicjatorów, ich charakterystykę optyczną, a także przykładowe aplikacje w technologiach druku 3D. Wyniki sugerują, że opracowane związki mogą stanowić przyszłościowe rozwiązanie dla produkcji zaawansowanych, wysokorozdzielczych materiałów 3D, umożliwiając nowoczesne zastosowania w różnych dziedzinach nauki i przemysłu.

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach konkursu nr 2024/ABM/03/KPO/ nr projektu KPOD.07.07-IW.07-0125/24 pt.: "Tytuł Przedsięwzięcia: Luminescencyjne teranostyczne związki o działaniu przeciwnowotworowym, czyli połączenie terapii fotodynamicznej i diagnostyki poprzez obrazowanie w jednej cząsteczce oraz opracowanie drukowanych 3D miejscowych systemów mikroigłowych celem zapewnienia precyzyjnej zindywidualizowanej terapii onkologicznej" z Krajowego Planu Odbudowy i Zwiększania Odporności, będącego elementem Inwestycji D3.1.1 Kompleksowy rozwój badań w zakresie nauk medycznych i nauk o zdrowiu, projekt finansowany ze środków Agencji Badań Medycznych.

Oddziaływanie światła z koloidalnymi nanomateriałami hybrydowymi w skali femtosekundowej

Marta Gordel-Wójcik

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

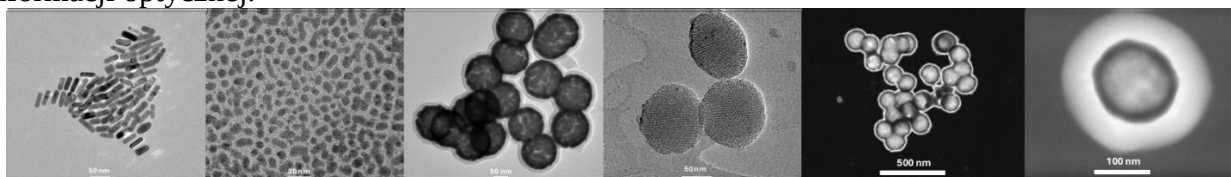
marta.gordel-wojcik@uwr.edu.pl

Hybrydowe układy nanomateriałowe, łączące struktury plazmoneczne, dielektryczne oraz kwantowo ograniczone, od lat pozostają w centrum zainteresowania ze względu na ich zdolność do wzmacniania oraz modulacji oddziaływań światło-materia. W niniejszej pracy przedstawiono serię nowych, zaprojektowanych i zsyntezowanych hybrydowych nanomateriałów, wykazujących interesujące właściwości spektroskopowe oraz silnie wzmocnione nieliniowe właściwości optyczne. Materiały te otrzymano poprzez połączenie kropek kwantowych siarczku srebra (Ag_2S QDs)¹ z nanostrukturami krzemionkowymi i złotymi², a także poprzez sprzężenie emiterów organicznych z nanocząstkami plazmonecznymi (Rys.1).

Wykazano, że obecność nanostruktur plazmonecznych istotnie wpływa na długość życia fluorescencji emiterów oraz położenie pasma emisji. Pomiar trzeciorzędowych nieliniowych właściwości optycznych ujawnił znaczne wzmocnienie przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową, sięgające nawet 73-krotności wartości referencyjnych. Zaobserwowano również zjawisko wysycenia absorpcji dla materiałów nieorganicznych w procesach pompowanych dwufotonowo, dotąd nieopisywane w literaturze.³

W celu pogłębienia zrozumienia ultraszybkich procesów w stanie wzbudzonym przeprowadzono zaawansowane pomiary spektroskopii typu pump-probe w szerokim zakresie spektralnym. Uzyskane wyniki wskazują na istotny wpływ nanostruktur plazmonecznych na dynamikę stanów wzbudzonych – zarówno poprzez wydłużenie czasów relaksacji, jak i modyfikację mechanizmów transferu ładunku w układach typu donor- π -akceptor.

Przeprowadzone badania nie tylko poszerzają fundamentalną wiedzę na temat złożonych oddziaływań w hybrydowych nanomateriałach, lecz także otwierają nowe perspektywy aplikacyjne. Otrzymane materiały, dzięki wysokiej efektywności dwufotonowej oraz kontrolowanej dynamice stanów wzbudzonych, stanowią obiecujące komponenty dla zaawansowanych technologii fotoniki nieliniowej, obrazowania biologicznego, optycznych przełączników czy systemów magazynowania informacji optycznej.



Rys.1 Obrazy TEM i SEM przedstawiające morfologię koloidalnych nanomateriałów hybrydowych

Podziękowanie: Projekt jest finansowany przez Narodowe Centrum Nauki na podstawie grantu nr 2021/43/D/ST5/02249.

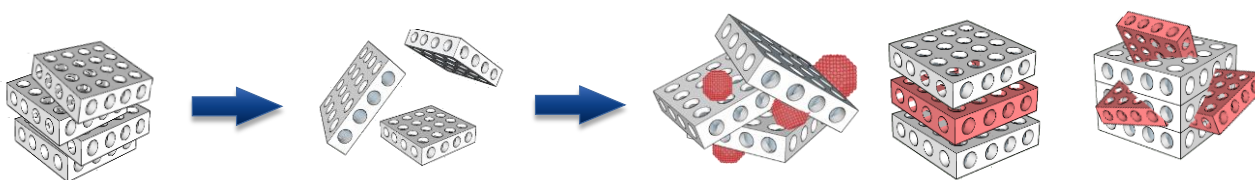
- 1 M. Gordel-Wójcik, M. Malik, A. Siomra, M. Samoć and M. Nyk, *J Phys Chem Lett*, 2023, **14**, 11117–11124.
- 2 M. Gordel-Wójcik, M. Pietrzak, R. Kołkowski and E. Zych, *J Lumin*, 2024, **270**, 120565/1-120565/9.
- 3 M. Gordel-Wójcik, R. Kołkowski, M. Nyk and M. Samoć, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, **17**, 28484 – 28494.

Niezależne nanowarstwy jako nowa platforma rozwoju i zastosowań zeolitówWiesław J. Roth, Barbara Gil, Aleksandra Korzeniowska*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

Zeolity są znane jako materiały o strukturze szkieletowej z wewnętrznymi jednorodnymi porami o rozmiarach poniżej 2 nm i zlokalizowanymi w tych porach centrami aktywnymi, dzięki czemu znalazły wiele zastosowań przemysłowych w selektywnej katalizie, rozdzielaniu gazów i jonów oraz w procesach o charakterze ochrony środowiska. Rozwój zeolitów wiąże się odkrywaniem nowych struktur i form krystalicznych poprzez syntezę, głównie metodami empirycznymi prób i błędów. Szczególnie udaną strategią okazało się użycie do syntezy zeolitów związków organicznych, zwłaszcza zawierających azot jako tzw. szablonów ukierunkowujących powstanie różnorodnych struktur. Struktura szkieletowa zeolitów implikuje 3-wymiarowość i niewielkie możliwości modyfikacji strukturalnej, ale okazało się, że mogą one powstawać jako nanowarstwy o grubości do kilku nanometrów, czyli jako materiały 2-wymiarowe (2D). Zeolity 2D mają elastyczne struktury i mogą być łatwo ekspandowane aż do eksfoliacji tj. dyspersji na niezależne monowarstwy w roztworze.

Szczególne własności fizykochemiczne materiałów 2D są podstawą wielu badań i zastosowań, poczynając od minerałów ilastych (glinek), aż po baterie litowe i grafen. Nanowarstwy zeolitowe dostarczają nowych właściwości, poprzednio nie prezentowanych przez materiały 2D, tj. wysoką aktywność katalityczną i wewnętrzne pory, w szczególności prostopadłe do warstw, dlatego mogą służyć do konstrukcji membran. Chociaż możliwość eksfoliacji wynika z definicji materiałów 2D, w przypadku zeolitów warstwowych była przez długi czas nieosiągalna z nieznanых przyczyn. Okazało się, że zależy od warunków syntezy materiałów wyjściowych z powodów także nie do końca wyjaśnionych, ale prawdopodobnie związanych ze zrostami kryształów. Mając odpowiedni materiał można warstwowy zeolit przeprowadzić do roztworu jako monowarstwy przez zwykłe zmieszanie z odpowiednim reagentem, wodorotlenkiem tetrabutylamoniumowym, bez potrzeby stosowania podwyższonej temperatury albo ciśnienia, i odwirować z dużą prędkością, np. 10 000 rpm lub szybciej. W tej postaci zeolity można traktować jako ogromne płaskie cząsteczki, które dają się uformować w różnorodne struktury oraz kompozyty z innymi warstwami, nanocząstkami, itp. Niektóre ze wspomnianych możliwości są pokazane na Rys. 1.

Rozwój eksfoliacji zeolitów wymaga badań fundamentalnych, np. w poszukiwaniu odpowiedzi na pytanie co decyduje o łatwości rozwarstwienia czy stabilności koloidalnej, natomiast w wykorzystaniu praktycznym, poszukiwane są nowe zastosowania umożliwiające przez unikatowe właściwości zeolitów, ponad te dostarczane przez inne nanowarstwy.



Rys. 1. Schemat eksfoliacji warstw zeolitów do roztworu i niektóre produkty, które są niemożliwe do otrzymania z tradycyjnych form 3D.

Podziękowanie: Praca finansowana z grantu Narodowego Centrum Nauki, projekt nr 2020/37/B/ST5/01258.

1. W. J. Roth, M. Opanasenko, M. Mazur, B. Gil, J. Cejka, T. Sasaki, *Advanced Materials*, 2024, 36, 2307341.

Surfaktanty magnetyczne jako bloki budulcowe w projektowaniu materiałów funkcjonalnych

Łukasz Lamch¹, Maria Korabik², Przemysław Szklarz², Piotr Warszyński³, Kazimiera A. Wilk¹

¹ Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, lukasz.lamch@pwr.edu.pl

² Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

³ Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, Polska Akademia Nauk, Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Projektowanie materiałów funkcjonalnych wymaga odpowiedniego doboru „bloków budulcowych”, zwłaszcza o strukturze amfifilowej dla procesów samoorganizacji. Należą do nich surfaktanty magnetyczne (MagSurfs), charakteryzujące się obecnością fragmentów hydrofilowych i hydrofobowych, a także jonów wysokospinowych metali przejściowych lub lantanowców, zwykle w postaci skompleksowanej. Związki te oraz ich roztwory są paramagnetyczne, a właściwości, np.: napięcie powierzchniowe lub międzyfazowe, mogą być sterowane za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego. W porównaniu do nanocząstek magnetycznych substancje te wykazują szereg zalet: dogodny sposób otrzymywania, biokompatybilność, stabilność w wodzie, usprawniona zdolność dyspergowania oraz silniejsze wiązanie z powierzchnią. Zastosowania tej grupy związków obejmują m. in. katalizę, systemy dostarczania leków, oczyszczanie wody, biotechnologię oraz szeroko pojęte procesy związane z wydobyciem i przeróbką ropy naftowej [1].

Kationowe MagSurfs zawierają powierzchniowo-czynne kationy i ujemnie naładowane przeciwjony o właściwościach magnetycznych, typu kompleksy metali (halogenki żelaza, holmu, ceru, gadolinu i manganu). Oprócz klasycznych surfaktantów liniowych spotykane są również MagSurfs typu gemini (dwa ugrupowania hydrofilowe i hydrofobowe, związane kowalencyjnie odpowiednim łącznikiem), a także złożone struktury z wewnętrznym kompleksem chelatowym [1]. Niniejsza prezentacja obejmuje przedstawienie metod syntezy surfaktantów magnetycznych i badań ich właściwości, ze szczególnym uwzględnieniem ich zachowania pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Ponadto przedstawiona zostanie nowa klasa MagSurfs o strukturze dwufunkcyjnej – bis(trichloromonobromożelaziany) 2-alkilo-*N,N,N,N',N',N'*-heksametylopropano-1,3-amoniowe – otrzymana przez nasze grupy badawcze, która zawiera dwa ugrupowania hydrofilowe i dwa kompleksowe przeciwjony. Nowe MagSurfs o strukturze typu dicephalic zostały otrzymane na drodze kilkuetapowej syntezy, której ostatnim etapem było skompleksowanie przeciwjonów w macierzystych surfaktantach dibromkowych [2] przy użyciu chlorku żelaza (III). Ich właściwości zostaną porównane z liniowymi trichloromonobromożelazianami alkilotrimetyloamoniowymi, stanowiącymi magnetyczne ciecze jonowe.

Otrzymane surfaktanty wieloładunkowe wykazują właściwości paramagnetyczne i nie posiadają trwałego namagnesowania po wyłączeniu zewnętrznego pola magnetycznego. Charakteryzują się wyjątkową stabilnością termiczną (do około 200°C) przy temperaturach topnienia około 140 – 160°C oraz współistnieniem faz krystalicznych i amorficznych w temperaturze pokojowej, z możliwością sterowania ich proporcjami zmienną szybkością chłodzenia. Właściwości te determinują ich aplikacyjny potencjał jako stabilizatorów emulsji Pickeringa oraz materiałów pamięciowych opartych o zjawisko przełączania fazy (ang. *phase change memory*, PCM).

Podziękowanie: Prace zostały sfinansowane ze środków grantu NCN nr 2022/45/B/ST4/01184 (OPUS 23).

1. F. Shehzad, S.M.S. Hussain, A.A. Adewunmi, A. Mahboob, M. Murtaza, M.S. Kamal, Adv. Colloid Interface Sci. 2021, 293, 102441

2. Ł. Lamch, I. Leszczyńska, D. Długowska, W. Szczęśna - Górniak, P. Batys, E. Jarek, K. A. Wilk, P. Warszyński, Langmuir 2025, 41, 8125–8137.



**Funkcjonalizowany silikalit-1 jako wielofunkcyjny katalizator i nośnik:
strategie modyfikacji kwasowo-zasadowej oraz zastosowania
w waloryzacji glicerolu i procesach uwodornienia CO₂ i toluenu**

Ewa Janiszewska¹, Jolanta Kowalska-Kuś¹, Michał Zieliński¹, Agnieszka Held¹,
Aldona Jankowska¹, Kinga Góra-Marek²

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

²Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

eszym@amu.edu.pl

Silikalit-1 (Sil-1) to krystaliczny materiał krzemionkowy o strukturze MFI, który w stanie niemodyfikowanym nie wykazuje istotnych właściwości katalitycznych z powodu braku centrów kwasowych i zasadowych. Przedmiotem naszych badań była modyfikacja silikalitu-1 celem wytworzenia na jego powierzchni centrów aktywnych katalitycznie. Zastosowano różne strategie modyfikacji chemicznej z wykorzystaniem związków amonowych (NH₄F, NH₄Cl, NH₄NO₃, NH₄OH) oraz związków metali alkalicznych (NaOH, KOH, KF, KCl), w celu generowania pożądanych właściwości kwasowo-zasadowych oraz poprawy dostępności do centrów aktywnych [1-4]. Modyfikacje te prowadziły do powstawania defektów w strukturze szkieletu krzemionkowego, w wyniku usunięcia części atomów krzemu. Pozostałe atomy tlenu oddziałując z atomami wodoru (otrzymanymi w wyniku rozkładu kationów amonowych), czy atomami metali alkalicznych brały udział w tworzeniu odpowiednio centrów kwasowych i zasadowych na powierzchni Sil-1. Obecność tego typu centrów w modyfikowanych materiałach została potwierdzona metodami temperaturowo-programowanej desorpcji NH₃ (centra kwasowe) oraz CO₂ (centra zasadowe). Wykazano, że ilość, moc i dostępność centrów były ściśle zależne od rodzaju zastosowanego reagenta. Procesowi modyfikacji towarzyszyło tworzenie dodatkowej porowatości z zakresu mezoporów, co zostało potwierdzone badaniami niskotemperaturowej adsorpcji azotu oraz technikami mikroskopowymi (SEM, TEM). Analiza XRD potwierdziła natomiast zachowanie poprawnej struktury MFI materiałów modyfikowanych. Modyfikowane silikality-1 znalazły zastosowanie zarówno jako samodzielne katalizatory, jak i nośniki dla metali aktywnych w różnorodnych reakcjach katalitycznych. Materiały zawierające centra kwasowe były skuteczne w acetalizacji glicerolu acetonem, osiągając wysoką konwersję gliceryny oraz selektywność do solketalu przekraczającą 98% w łagodnych warunkach reakcji. Natomiast modyfikacja związkami potasu umożliwiła wykorzystanie tych materiałów jako zasadowych katalizatorów w reakcji transestryfikacji glicerolu węglanem dimetylu, osiągając do 96% wydajności węglanu gliceryny w warunkach wspomaganych ultradźwiękami. Dodatkowo, modyfikowany silikalit-1 posłużył jako nośnik rutenu w reakcji metanizacji CO₂ czy irydu w reakcji uwodornienia toluenu. Uzyskane katalizatory wykazały istotnie wyższą aktywność i selektywność w porównaniu do układów opartych na niemodyfikowanych nośnikach, co przypisano lepszej dyspersji fazy aktywnej oraz wyższej dostępności centrów aktywnych.

Uzyskane wyniki wskazują, że odpowiednio zaprojektowana modyfikacja silikalitu-1 umożliwia kontrolowane kształtowanie jego właściwości kwasowo-zasadowych oraz teksturalnych, czyniąc ten materiał wszechstronnym i efektywnym katalizatorem lub nośnikiem katalitycznym w reakcjach ważnych z punktu widzenia zielonej chemii i przetwórstwa produktów odpadowych, takich jak glicerol czy CO₂.

1. E. Janiszewska, J. Kowalska-Kuś, K. Góra-Marek, A. Szymocha, K. Nowińska, S. Kowalak, Appl. Catal., A 2019, 581, 1
2. J. Kowalska-Kuś, E. Janiszewska, K. Góra-Marek, A. Jankowska, A. Held, Dalton Trans. 2024, 53, 13537
3. M. Zieliński, M. Kot, M. Pietrowski, R. Wojcieszak, J. Kowalska-Kuś, E. Janiszewska, Materials 2021, 14, 4465
4. M. Zieliński, E. Janiszewska, A. Drewniak, M. Pietrowski, Molecules 2023, 28, 6376

**Materiały nanoporowate na bazie krzemionki o kontrolowanej strukturze
jako wszechstronne katalizatory, sorbenty oraz nośniki**

Agata Wawrzyńczak

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
agata.wawrzynczak@amu.edu.pl*

Materiały nanoporowate, zwłaszcza krzemionki o uporządkowanej strukturze mezoporowatej, nieustannie wzbudzają zainteresowanie badaczy, m.in. w dziedzinie katalizy lub sorpcji. Wynika to z ich specyficznych właściwości, takich jak silnie rozwinięta powierzchnia właściwa, dobrze zdefiniowane systemy porów o wąskim rozkładzie wielkości oraz stosunkowo wysoka stabilność termiczna i mechaniczna. Procedura syntezy materiałów tego typu jest prosta i stosunkowo tania, a obecność powierzchniowych grup silanolowych daje możliwość funkcjonalizacji, prowadząc do otrzymania wielofunkcyjnych katalizatorów, sorbentów oraz nośników dla substancji aktywnych w procesach kontrolowanego uwalniania. Centra aktywne o charakterze kwasowym, zasadowym lub redoks mogą być generowane zarówno na etapie tworzenia matrycy krzemionkowej, jak i na drodze zaszczepiania z wykorzystaniem grup silanolowych obecnych na powierzchni krzemionki.

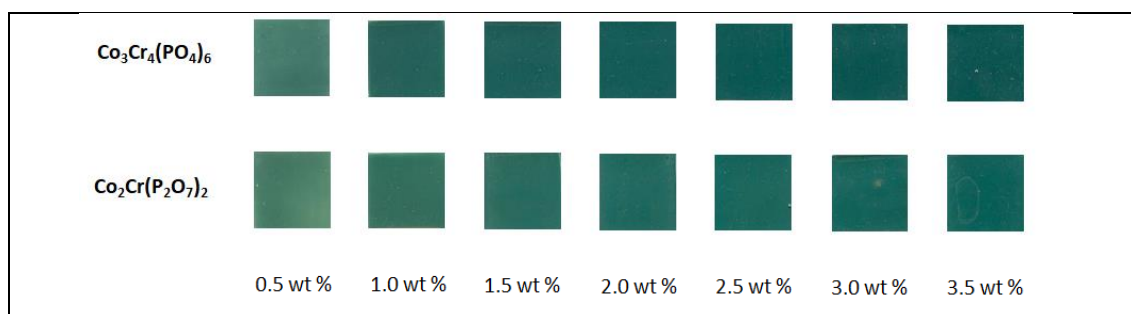
W trakcie wystąpienia zaprezentowany zostanie szeroki przekrój zastosowań materiałów nanoporowatych na bazie krzemionek o zróżnicowanej symetrii mezoporów, modyfikowanych grupami funkcyjnymi o charakterze kwasowym lub zasadowym. Pokazane zostaną przykłady wykorzystania sulfonowanych krzemionek typu KIT-6 jako katalizatorów reakcji alkilowania Friedla-Craftsa, estryfikacji kwasów tłuszczowych oraz kondensacji Pechmanna [1], a także materiałów NbFDU-1 i NbSBA-15 w reakcjach utleniania cykloheksenu, tioeteru oraz geraniolu [2]. Ponadto, wskazana zostanie możliwość wykorzystania modyfikowanej krzemionki MCM-41 jako efektywnego sorbentu w procesie oznaczania śladowych ilości palladu w próbkach wody środowiskowej [3], a także użycia materiałów typu SBA-15 i SBA-16 zawierających grupy aminowe jako nośników w procesie kontrolowanego uwalniania niacynamidu [4]. Uwzględnione zostaną również wyniki badań nad wpływem stosowanych metod funkcjonalizacji na parametry strukturalne i teksturalne otrzymywanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych na przykładzie materiału KIT-5 [5].

1. A. Wawrzyńczak, S. Jarmolińska, I. Nowak, *Cat. Today* 2022, 397-399, 526
2. A. Feliczak-Guzik, A. Wawrzyńczak, I. Nowak, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015, 202, 80
3. B. Leśniewska, Ż. Arciszewska, A. Wawrzyńczak, S. Jarmolińska, I. Nowak, B. Godlewska-Żyłkiewicz, *Talanta* 2020, 217, 121004
4. A. Wawrzyńczak, I. Nowak, A. Feliczak-Guzik, *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 17567
5. S. Chałupniczak, I. Nowak, A. Wawrzyńczak, *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 2165

Fosforany(V) metali dwu- i trójwartościowych jako pigmenty nieorganiczneMonika Bosacka, Anna Błońska-Tabero, Elżbieta Filipek*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin**monika.bosacka@zut.edu.pl*

Badania przeprowadzone w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej ZUT w Szczecinie doprowadziły do otrzymania i scharakteryzowania nowych związków tworzących się w układach tlenków $\text{MO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, gdzie $\text{M} = \text{Co}, \text{Mg}$ [1-4], tj. $\text{CoCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Co}_5\text{Cr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$, $\text{Co}_{3+1.5x}\text{Cr}_{4-x}(\text{PO}_4)_6$ ($0 \leq x < 0.323$), $\text{Co}_{13}\text{Cr}_4\text{P}_{10}\text{O}_{44}$, $\text{MgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Mg}_5\text{Cr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. Wszystkie związki tworzące się w tych układach, tj. zarówno wymienione nowe, jak i znane wcześniej tj. $\text{Co}_3\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_6$ i $\text{Mg}_3\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_6$ charakteryzują się intensywnymi barwami, dlatego przeprowadzono dalsze badania wskazujące, czy mogą one być zastosowane jako pigmenty nieorganiczne.

Związki do badań otrzymano w wyniku reakcji wysokotemperaturowych zachodzących w stałym stanie skupienia. Syntezy prowadzono w zakresie od 350 do 1200°C zgodnie z procedurą przedstawioną w pracach [1-4]. Otrzymane związki oraz glazury zabarwione tymi związkami poddano badaniom w celu ustalenia ich współrzędnych chromatyczności $L^*a^*b^*$, stosując spektrofotometr ColourQuest XE (HunterLab, USA). W celu oceny barwy czystych związków, badane pigmenty mieszano w stosunku masowym 1:1 z kopolimerem akrylowym, powszechnie stosowanym do oznaczania barwy. Zabarwione glazury przygotowywano dodając do 10 g glazury pigmenty w ilości 0,5 do 3,5 % mas. Badania testujące przeprowadzono na czterech nieprzeźroczystych glazurach boranowo-krzemianowych używanych rutynowo w przemyśle ceramicznym. Rysunek przedstawia wygląd płytek pokrytych glazurą zabarwioną dwoma przykładowymi fosforanami.



Rys. Zdjęcie płytek pokrytych glazurą zabarwioną fosforanami(V) chromu(III) i kobaltu(II) [3].

Przeprowadzone badania pokazują, że związki tworzące się w układach $\text{MO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, gdzie $\text{M} = \text{Co}, \text{Mg}$, charakteryzujące się atrakcyjnymi barwami, można z powodzeniem zastosować zarówno do barwienia wodorozcieńczalnych farb akrylowych, jak również do barwienia średniotemperaturowych glazur. Niewielkie ilości pigmentu, które wystarczają do zabarwienia glazury sprawiają, że otrzymane pigmenty można zakwalifikować jako przyjazne dla środowiska.

1. M. Bosacka, A. Błońska-Tabero, E. Filipek, J. Luxová, P. Šulcová, J. Therm. Anal. Calorim. 2017, 130, 95-101
2. M. Bosacka, A. Blonska-Tabero, E. Filipek, J. Luxová, P. Šulcová, Ceram. Int. 2021, 47, 24607-14
3. J. Luxová, K. Těšitelová, V. Podzemná, P. Šulcová, M. Bosacka, A. Błońska-Tabero, E. Filipek, Mater. Chem. Phys. 2019, 235, 121763
4. A. Blonska-Tabero, M. Bosacka, E. Filipek, J. Luxová, J. Therm. Anal. Calorim. 2024, 149, 10465-10475

Fabrication of conductive coatings based on bimetallic core@shell nanostructures at low sintering temperature

Anna Pajor-Świerzy, Mikołaj Zaleski, Krzysztof Szczepanowicz, Piotr Warszyński

*Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry Polish Academy of Sciences,
Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Poland*

anna.pajor-swierzy@ikifp.edu.pl

Nanomaterials with a bimetallic core@shell structure, as the main component of ink, have attracted considerable attention for applications in printed electronics [1, 2]. The key importance of this process lies in achieving patterns composed of these materials that exhibit conductivity comparable to that of their bulk counterparts while utilizing low-cost technology. The functionality and properties of printed nanomaterials are influenced by several factors, including ink properties (e.g., nanomaterial type, shape, size, stability against aggregation, solid content, and rheology), substrate characteristics (such as surface energy, wettability, and surface roughness or smoothness), and the selected printing method. In this context, the formation of printed conductive nanomaterials involves three stages: (1) preparation of nanoink, (2) deposition using appropriate techniques, and (3) post-printing treatment, such as drying and sintering.

In our work, we developed two approaches for fabricating conductive coatings from nanoinks composed of nickel@silver nanoparticles (NPs) and copper@silver nanowires (NWs), using low sintering temperatures. Air-stable Cu@Ag NWs with an average diameter of 100 nm and length of 15-20 μm , and Ni@Ag NPs at a size distribution of about 220 nm were synthesized via galvanic displacement (transmetalation) process. The obtained nanostructures were utilized for conductive coatings fabrication. Uniform films formed from Cu@Ag NWs (Figure 1A) were obtained after sintering at 100 $^{\circ}\text{C}$ in a vacuum oven. As shown in Figure 1B coatings with well-merged Ni@Ag NPs were formed using a combined sintering process involving chemical treatment and UV-Vis irradiation. The morphological properties of the resulting films, based on both types of core@shell nanostructures, contribute to their good and comparable conductivity of approximately 10^4 S/m .

The obtained results are promising for the application of ink based on core@shell nanomaterials for the fabrication of conductive circuits on low-cost heat-sensitive substrates such as polymers or paper and can pave the way for the production of various types of flexible printed electronic devices.

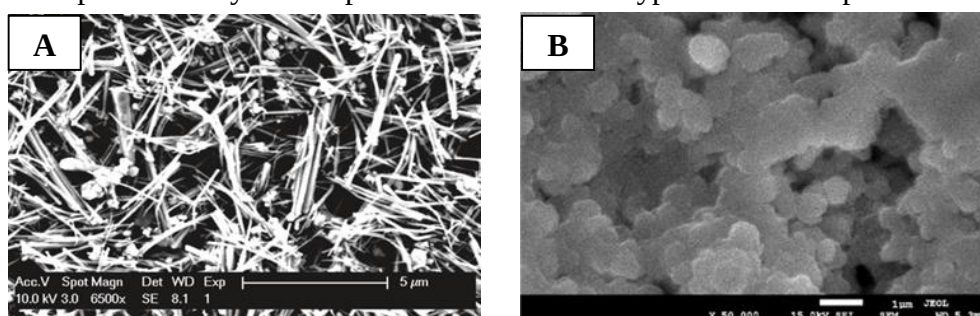


Fig.1. SEM images of coatings formed from Cu@Ag NWs (A) and Ni@Ag NPs (B) after sintering under optimal conditions.

Acknowledgment: This work was funded by the E.U. within the framework of the European Innovative Training Network-Marie Skłodowska-Curie Action NanoPaInt.

References:

1. Pajor-Świerzy, A.; Szczepanowicz, K.; Kamysny, A.; Magdassi, S. *Advances in Colloid and Interface Science* 2022, 299, 102578.
2. Kuo, Y.-Ch.; Fan, J.; Zong, L.; Chen, F.; Feng, Z.; Liu, Ch.; Wan, T.; Gu, Z.; Hu, L.; Peiyuan, G.; Lin, Ch.-H.; Li, M.; Xu, Y.; Wang, C.; Han, Z.; Chu, D. *Chemical Engineering Journal* 2024, 496, 154001.

Badania nad nanocząstkami supermagnetycznymi zdobionymi platyną i funkcjonalizowanymi polimerami polifenoli

Lorico Delos Santos Lapitan Jr^a, Areta Czerwińska^b, Jan Górniaszek^{ab}, Maciej Trzaskowski^a, Rafał Wróblewski^c, Ilona Grabowska-Jadach^a, Mariusz Pietrzak^{ab},

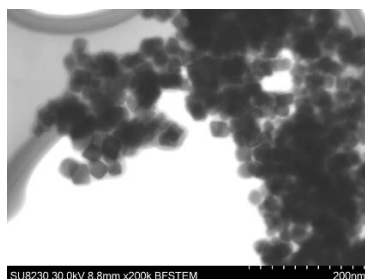
^aCentrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii CEZAMAT, Politechnika Warszawska, ul. Poleczki 19, 02-822 Warszawa

^bWydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

^cWydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa
mariusz.pietrzak@pw.edu.pl.

Nanocząstki hybrydowe (wieloskładnikowe) pozwalają na łączenie wielu pożądaných właściwości i funkcjonalności w obrębie jednej struktury [1]. Tego typu nanocząstki są chętnie wykorzystywane w bioanalityce oraz łączonych terapiach przeciwnowotworowych. W ramach niniejszej prezentacji omówione zostaną badania nad opracowaniem nowoczesnych multifunkcyjnych nanoplatform wykorzystujących superparamagnetyczne rdzenie, przedstawiona zostanie charakterystyka takich cząstek i ich potencjalne zastosowania.

W pierwszej fazie badań przeprowadzono syntezę rdzeni magnetycznych, które w kolejnym etapie zdobione były nanowypami platyny w celu nadania im własności katalitycznych, w tym aktywności typu oksydazy oraz peroksydazy (zastosowanie w funkcji nanozymów). Następnie aktywność katalityczna wykorzystana została w procesie polimeryzacji utleniającej wybranych polifenoli, w tym m. in. lewodopy, dopaminy oraz kwasu galusowego (rys. 1), na powierzchni takich nanocząstek z roztworów o różnym składzie i kwasowości, co doprowadziło do powstania otoczek polimerowych o różnej budowie i grubości.



Rys. 1. Zdjęcie mikroskopowe nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}@\text{PGA}$ otrzymanych w roztworze o pH 5,8 (ostatni etap).

Właściwości magnetyczne, optyczne, aktywność katalityczna oraz łatwość dalszej funkcjonalizacji umożliwiły prace nad zastosowaniem takich nanocząstek w łączonej terapii chemodynamicznej i fototermicznej, a także do opracowania metody wykorzystującej potencjał takich nanocząstek do zatażania analitu oraz generowania sygnału analitycznego poprzez katalizowanie reakcji barwnych. W ramach prezentacji omówione zostaną przeprowadzone badania strukturalne, biologiczne, katalityczne, itd., oraz przedstawiona zostanie szersza perspektywa zastosowań takich nanocząstek.

Podziękowanie: Badania te zostały sfinansowane przez IDUB i Politechnikę Warszawską w ramach umowy programowej POSTDOC 6 PW, CPR-IDUB/310/Z01/Z10/2024

1. P. Ivanova, M. Drozd, K. Michrowski, S. Karoń, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, M. Pietrzak, Au-X (X=Pt/Ru)-decorated magnetic nanocubes as bifunctional nanozyme labels in colorimetric, magnetically-enhanced, one-step sandwich CRP immunoassay, Biosensors and Bioelectronics, 237, 2023, 115511

Pierwotna termometria luminescencyjna – od chemii do fizyki materiałówEugeniusz Zych^{1,2}, Justyna Zeler¹, Joanna Trojan-Piegza¹, Dagmara Kulesza¹, Paulina Bukowska¹¹Wydział Chemii Uniwersytet Wrocławski ul. F. Joliot-Curie 14, 50 – 383 Wrocław²Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Bautzner Landstrasse, 40001328 Dresden, Niemcy

eugeniusz.zych@uwr.edu.pl

Temperaturowa zależność luminescencji - jej intensywności, położenia spektralnego, kształtu pasm emisyjnych, czasu zaniku i innych parametrów – jest znana od dawna. Nawet idea, by wykorzystać te zjawiska do pomiaru temperatury była proponowana jeszcze przed II Wojną Światową. Jednak dopiero ostatnie dwudziestolecie przyniosło rozwój badań w tym obszarze nauki, na styku chemii, fizyki i chemii materiałów. Rozwój ten przeszedł wręcz w modę, z wszystkimi konsekwencjami takiej sytuacji. Ostatnie lata przyniosły jednak pewne uspokojenie połączone z jednej strony ze wzrostem krytycyzmu co do metodologii badań i oceny uzyskiwanych parametrów termometrycznych, a z drugiej obserwujemy dużą pogłębioną, nasyconą zdrowym krytycyzmem pracę różnych grup badawczych nad rozwojem technik analitycznych pomiarów eksperymentalnych. Elementy sztucznej inteligencji i uczenia maszynowego zaczynają odgrywać rosnącą rolę i w tym obszarze [1-3].

Bardzo ważną grupą materiałów termometrycznych są tzw. termometry pierwotne (ang.: *primary thermometers*). Ich podstawową cechą i zaletą jest fakt, że temperaturowo zależny parametr termometryczny, typowo jest to stosunek intensywności pasm emisyjnych, jest zdefiniowany precyzyjnie równaniem matematycznym opisującym ilościowo proces fizyczny związany z obserwowaną zmianą. Szczególną rolę odgrywa tutaj dystrybucja Boltzmanna, Równanie 1:

$$\frac{p_i}{p_j} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (1)$$

gdzie $\frac{p_i}{p_j}$ jest stosunkiem obsadzeń poziomów i (wyżej energetycznego) oraz j w temperaturze T . ΔE , to energia dzieląca termicznie sprzężone poziomy, a k jest stałą Boltzmanna. W klasycznej sytuacji, $\frac{p_i}{p_j}$ odpowiada stosunkowi intensywności emisji z obydwu poziomów energetycznych. Formalnie, taki termometr nie potrzebuje kalibracji, bo jego działanie jest opisane powyższym równaniem. Znając więc ΔE można matematycznie „wymodelować” krzywą kalibracyjną termometru. Jednak w realnych układach sytuacja może być bardziej złożona. W naszej prezentacji omówimy bliżej całość tej problematyki. Zwrócimy szczególną uwagę na potrzebę krytycznej analizy wyników eksperymentalnych także w przypadku badań termometrów pierwotnych i wskażemy na ich ograniczenia.

Podziękowanie: Badania sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) w ramach grantu OPUS nr UMO-2023/51/B/ST5/02341.

1. S. Hariyani, M. Sójka, A. Setlur, J. Brgoch, Nature Reviews Materials, 2023, 8, 759.
2. C. D. S. Brites, R. Marin, M. Suta, A. N. Carneiro Neto, E. Ximendes, D. Jaque, L. D. Carlos, Adv. Mater. 2023, 35, 2302749.
3. J. M. Herzog, D. Witkowski, D. A. Rothamer, Meas. Sci. Technol. 2021, 32, 054008.



Hydrożele magnetyczne do zastosowań w medycynie regeneracyjnej – wpływ nanocząstek magnetycznych oraz pola magnetycznego na podstawowe właściwości i funkcje materiału

Adriana Gilarska¹, Sylwia Fiejdasz¹, Agnieszka Radziszewska², Wojciech Horak³,
Joanna Dulińska-Litewka⁴, Tomasz Strączek¹, Maria Nowakowska⁵, Czesław Kapusta¹

¹*Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Fizyki
i Informatyki Stosowanej, Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

²*Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Metali
i Informatyki Przemysłowej, Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

³*Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Mechanicznej
i Robotyki, Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

⁴*Uniwersytet Jagielloński Collegium Medicum, Katedra Biochemii Lekarskiej, Kopernika 7, 31-034, Kraków*

⁵*Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

gilarska@agh.edu.pl

Hydrożele magnetyczne opierają się na matrycy hydrożelowej, do której wprowadza się fazę magnetyczną (głównie nanocząstki tlenku żelaza). Dzięki obecności nanocząstek magnetycznych w sieci polimerowej hydrożele mogą reagować na zewnętrzne pole magnetyczne, a reakcja ta jest łatwiejsza do kontrolowania w porównaniu z innymi powszechnie stosowanymi bodźcami, takimi jak pH i temperatura. Najwięcej uwagi poświęca się superparamagnetycznym nanocząstkom tlenku żelaza (SPION) ze względu na ich biokompatybilność, względną łatwość funkcjonalizacji i niską wrażliwość na utlenianie, co umożliwia stabilną reakcję magnetyczną. Superparamagnetyzm jest preferowany w zastosowaniach biomedycznych, ponieważ w obecności pola magnetycznego nanocząstki superparamagnetyczne ulegają namagnesowaniu, osiągając znacznie wyższe wartości magnetyzacji w porównaniu ze znanymi strukturami biologicznymi. Magnetyzacja nie jest trwała i zanika po wyłączeniu pola magnetycznego. Hydrożele magnetyczne stanowią alternatywę dla konwencjonalnych hydrożeli, posiadając nowe lub ulepszone właściwości pożądane w inżynierii tkankowej [1].

Niniejsza praca przedstawia wyniki badań dotyczących scharakteryzowania właściwości fizykochemicznych i biologicznych stabilnych strukturalnie hydrożeli magnetycznych [2] oraz potencjał porządkowania się struktury hydrożelowej pod wpływem pola magnetycznego. Otrzymywane materiały składały się z chemicznie sieciowanych matryc na bazie biopolimerów - chitozanu i kolagenu, do których wprowadzono opłaszczoną kationową pochodną chitozanu superparamagnetyczne nanocząstki tlenku żelaza (SPION). Uzyskane hydrożele magnetyczne zostały scharakteryzowane pod kątem stabilności, mikrostruktury, właściwości magnetycznych, zdolności do pęcznienia i degradacji oraz biogodności. Wykonane zostały także wstępne badania nad organizacją struktury hydrożelowej i porządkowaniem się nanocząstek w sieci polimerowej podczas procesu sieciowania chemicznego oraz ich oddziaływania z polem magnetycznym, a także wpływ tych czynników na podstawowe właściwości hydrożeli.

Podziękowanie: Badania częściowo finansowane ze środków programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” w AGH (2024-2025).

1. Gang, F., Jiang, L., Xiao, Y., Zhang, J., & Sun, X. (2021). Multi-functional magnetic hydrogel: Design strategies and applications. *Nano Select*, 2(12), 2291-2307.

2. Fiejdasz, S., Gilarska, A., Horak, W., Radziszewska, A., Strączek, T., Szuwarzyński, M., ... & Kapusta, C. (2021). Structurally stable hybrid magnetic materials based on natural polymers—preparation and characterization. *Journal of materials research and technology*, 15, 3149-3160.



Physical and chemical properties of ferroelectric liquid crystals

Zofia Thornborrow¹, Paulina Rybak¹, Przemysław Kula², Jakub Karcz²,
Damian Pociecha¹, Paweł Majewski¹, Ewa Górecka¹

¹University of Warsaw, Faculty of Chemistry, Zwirki i Wigury 101, Warsaw, Poland

²Military University of Technology, Warsaw, Poland

zofia.thornborro@student.uw.edu.pl

Liquid crystals are soft-matter phases with a very wide range of properties which makes them uniquely suited for many applications, e.g. in optics, lasers, robotics etc. Recently new liquid crystalline phases have been discovered exhibiting proper ferroelectricity [1,2]. Spontaneous polar order was observed in the fluid nematic phase and in 1D-positionally ordered smectic phases. These new type ferroelectric LC phases exhibit electric polarization of order of several $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, which is comparable with that of solid ferroelectrics, as well as giant values of dielectric permittivity, of order of 10^4 . Also phases exhibiting more complex molecular arrangements due to their strong polar order were described, e.g. twist-bend ferroelectric nematic phases with spontaneous heliconical structures and a pitch length comparable to visible light wavelengths [3]. In this presentation I will discuss phase behaviour of four new mesogens belonging to the same homologue series. Depending on the length of the terminal alkyl chain those materials form various LC phases, with different degrees of positional order of molecules as well as polar order. The materials are characterized by the following methods: optical polarized microscopy, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, second harmonic generation, birefringence measurements, dielectric spectroscopy, etc.

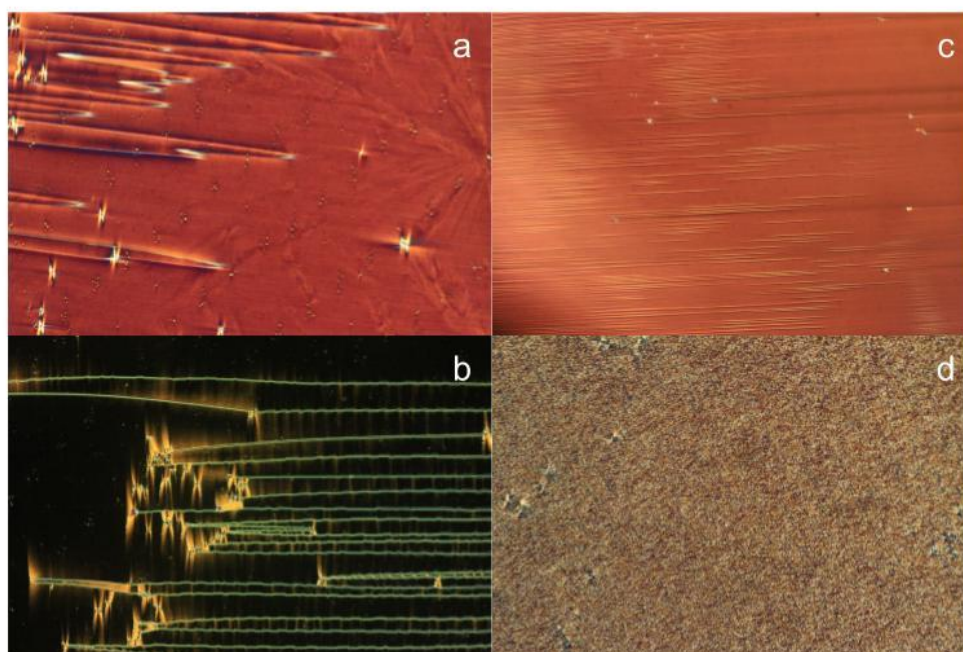


Figure 1. Optical textures taken in (a, b) N_F phase, (c) SmA_F phase and (d) SmC_F phase.

1. H. Nishikawa, K. Shiroshita, H. Higuchi, Y. Okumura, Y. Haseba, S. Yamamoto, K. Sago, H. Kikuchi, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1702354. <https://doi.org/10.1002/adma.201702354>
2. Mandle, R.J., Sebastián, N., Martínez-Perdiguero, J. *et al.* On the molecular origins of the ferroelectric splay nematic phase. *Nat Commun* 12, 4962 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25231-0>
3. Jakub Karcz *et al.*, Spontaneous chiral symmetry breaking in polar fluid–heliconical ferroelectric nematic phase. *Science* 384, 1096-1099 (2024). DOI:[10.1126/science.adn6812](https://doi.org/10.1126/science.adn6812)

Badanie wpływu modyfikacji struktury chemicznej na właściwości elektrochromowe oraz elektroluminescencyjne donorowo-akceptorowych pochodnych benzotiadiazolu

Sandra Pluczyk-Malek^{1,2}, Roman Ganczarczyk³, Renata Rybakiewicz-Sekita^{3,4},
Magdalena Zawadzka¹, Piotr Pander^{1,2,5}, Przemysław Ledwoń¹, Ammara Aslam¹

¹Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska ul. ks. M. Śtrzody 9, 44-100, Gliwice, Polska

²Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej, Politechnika Śląska,
ul. Konarskiego 22B, 44-100, Gliwice, Polska

³Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664, Warszawa, Polska

⁴Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych Wóycickiego Uniwersytetu Kardynała Stefana,
ul. Wyszyńskiego, 1/3/, 01-938, Warszawa, Polska

⁵Department of Physics, Durham University, Stockton Rd, Durham DH1 3LE, Wielka Brytania
sandra.pluczyk-malek@pols.pl

Pochodne 2,1,3-benzotiadiazolu wykazują silne właściwości elektronoakceptorowe i mogą ulegać odwracalnej redukcji elektrochemicznej. Ich pochodne typu donor-akceptor-donor (D-A-D) przyciągają znaczną uwagę, ponieważ ich właściwości można łatwo dostosowywać poprzez odpowiednie zaprojektowanie struktury chemicznej związku. Benzotiadiazole są również szeroko stosowane jako fluorofory oraz jednostki budulcowe w związkach wielofunkcyjnych.^{1,2}

W niniejszej pracy przedstawiamy wyniki badań elektrochemicznych, spektroskopowych i spektroelektrochemicznych pochodnych benzotiadiazolu o budowie typu D-A-D zawierających jednostki diheksylfluorenu łączące elektronoakceptorowy rdzeń z różnymi ugrupowaniami donorowymi. Celem pracy jest zbadanie wpływu modyfikacji struktury chemicznej na właściwości badanych układów. Wierzymy, że zrozumienie tych zależności ułatwi w przyszłości opracowanie materiałów o stabilnych właściwościach zarówno w zakresie katodowym, jak i anodowym.

Badane związki wykazują wysokie wydajności kwantowe fotoluminescencji zarówno w roztworze, jak i w stanie stałym. Zostały zastosowane jako domieszki emisyjne w wielowarstwowych organicznych diodach elektroluminescencyjnych OLED. Ponadto, cząsteczki te ulegają elektrochemicznej polimeryzacji, prowadząc do otrzymania stabilnych warstw elektrochromowych.

Podziękowanie: Niniejsza praca została sfinansowana w ramach projektu badawczego 2019/35/D/ST5/01136 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN). Autorzy dziękują za wsparcie w ramach projektu ERA-Chair ExCEED finansowanego ze środków programu Unii Europejskiej Horyzont 2020, umowa grantowa nr 952008.

1. U. Koldemir, K. R. Graham, D. H. Salazar, T. D. McCarley, J. R. Reynolds, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 6480.

2. A. Pathak, K. R. Justin Thomas, M. Singh, J. H. Jou, *J. Org. Chem.* 2017, 82, 11512.

**Poli(*p*-fenylenowinylen) w układach z nanostrukturami węglowymi –
od badań wstępnych do funkcjonalnych materiałów w superkondensatorach**

Diana M. Bobrowska, Katarzyna Gdula, Natalia Rydzewska,
Monika Wysocka-Żołopa, Krzysztof Winkler

Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, Ciołkowskiego 1K, Białystok. d.bobrowska@uwb.edu.pl

Poli(*p*-fenylenowinylen) (PPV) jest jednym z polimerów przewodzących, który znalazł zastosowanie w nowoczesnych technologiach optoelektronicznych oraz w systemach magazynujących energię. Dzięki układowi sprzężonych wiązań π , PPV wykazuje dobre właściwości elektroaktywne, takie jak zdolność do magazynowania ładunku lub stabilność elektrochemiczna. Jednakże, niezmodyfikowany PPV charakteryzuje się ograniczoną przewodnością oraz niewielką powierzchnią właściwą, co stanowi istotną barierę technologiczną. W związku z tym, prowadzone są badania nad otrzymaniem kompozytów PPV z nanostrukturami węglowymi, które dzięki wysokiej przewodności i dużej powierzchni właściwej poprawiają właściwości elektrochemiczne i trwałość materiałów, zwiększając ich potencjał do zastosowań w nowoczesnych urządzeniach magazynujących energię.

Otrzymano kompozyty PPV z wybranymi nanostrukturami węglowymi, które następnie poddano charakterystyce spektroskopowej, mikroskopowej oraz elektrochemicznej. Wyniki analiz wykazały istotne różnice w strukturze, morfologii, powierzchni właściwej oraz w wartościach przerwy energetycznej. Obecność nanostruktur węglowych wpływała na przebieg procesów redokсовых PPV, powodując przesunięcia potencjałów utlenienia i redukcji, prowadząc do obniżenia efektywnej przerwy energetycznej materiału. Spośród badanych układów, tlenek grafenu (GO) wykazał najlepsze właściwości fizykochemiczne oraz elektrochemiczne¹.

W oparciu o te badania opracowano nowy układ bazujący na GO, zmodyfikowany materiałem biodegradowalnym. Następnie, na jego powierzchni przeprowadzono polimeryzację *in-situ* PPV. Uzyskane kompozyty charakteryzowały się jednorodną morfologią, zwiększoną stabilnością termiczną, efektywnym transportem ładunku oraz zwiększoną pojemnością elektrochemiczną i obniżoną przerwą energetyczną, co jest istotne z punktu zastosowania tego materiału w superkondensatorach.

Wyniki te potwierdzają, że łączenie przewodzących polimerów z odpowiednio zmodyfikowanymi nanostrukturami węglowymi jest obiecującym kierunkiem rozwoju nowoczesnych materiałów do zastosowań w magazynowaniu energii. Dodatkowo, zastosowanie biodegradowalnego chitozanu jako modyfikatora nie tylko poprawia właściwości elektrochemiczne i mechaniczne kompozytów, ale również zwiększa ich atrakcyjność z perspektywy zrównoważonego rozwoju.

Podziękowanie: Badania są finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu PRELUDIUM #2017/27/N/ST5/02888 dla D.M.B.

Literatura:

1. D. M. Bobrowska, et al., J. Nanopart Res. 2022, 24, 222

**A- π -D-A pochodne 10-oktylo-10H-fenotiazyny-
synteza oraz właściwości fizykochemiczne.**Sylwia Zimosz^a, Aneta Słodek^a^a Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach,

Szkołna 9, 40-006 Katowice

sylwia.zimosz@us.edu.pl

Związki organiczne typu push-pull są intensywnie badane pod kątem projektowania funkcjonalnych materiałów odpowiadających na dynamiczny rozwój technologiczny i cywilizacyjny. Ta grupa związków znajduje zastosowanie w różnych dziedzinach nauki i przemysłu- od farmacji i medycyny po szeroko rozumianą organiczną elektronikę. Jedną z zalet π -sprzężonych układów donorowo- akceptorowych (D- π -A) z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku (ICT), są szerokie możliwości modyfikacji struktury. Odbywa się to poprzez dobór odpowiednich jednostek donorowych lub akceptorowych, jak również rozbudowywanie całego układu o dodatkowe podstawniki. Jest to kluczowe w kwestii projektowania związków o konkretnych, pożądanach właściwościach fizykochemicznych [1].

Na drodze wieloetapowej syntezy otrzymano serię nowych pochodnych 10-oktylo-10H-fenotiazyny o układzie A- π -D-A. Centralną jednostkę układu stanowi elektronodonorowa cząsteczka fenotiazyny, połączona w pozycji C-7, poprzez mostek acetylenowy, z podstawnikami o charakterze elektronoakceptorowym oraz w pozycji C-3 z akceptorową grupą formylową. Jednostki akceptorowe różnią się od siebie ilością atomów fluoru przyłączonych do podstawnika fenyłowego, a także pozycjami podstawienia. Synteza obejmowała reakcje alkiłowania, bromowania oraz sprzęgania Sonogashiry. Struktura związków została potwierdzona za pomocą spektroskopii ¹H oraz ¹³C NMR, a także spektrometrii mas. Stabilność termiczną związków zbadano za pomocą analizy termogravimetrycznej. Określone zostały właściwości absorpcyjne oraz fluorescencyjne pochodnych, zmierzono także wydajności kwantowe fluorescencji i czasy zaniku fluorescencji. Pomiary zostały przeprowadzone z uwzględnieniem zbadania wpływu polarności rozpuszczalnika na właściwości optyczne związków. Uzyskane wyniki wskazują na potencjalne zastosowanie badanych związków jako barwników fluorescencyjnych.

[1]. S.Zimosz, D. Zych, G. Szafraniec-Gorol, S. Kotowicz, K. Malarz, R. Musioł, A.Słodek, Dyes and Pigments, 2022, 365, 120076.



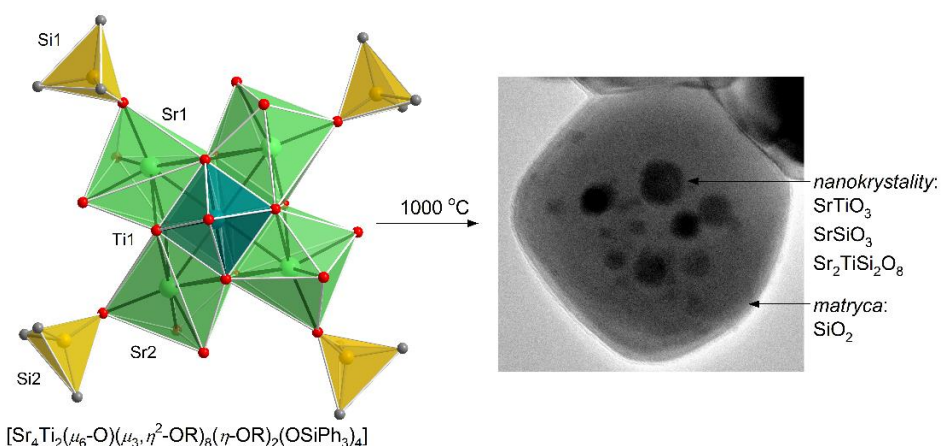
Heterometaliczne prekursory molekularne do wytwarzania matryc ceramicznych/szkłoceramicznych do immobilizacji modelowych odpadów radioaktywnych

Rafał Petrus, Piotr Sobota

Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, Smoluchowskiego 23, 50-370 Wrocław

rafal.petrus@pwr.edu.pl

Wykorzystanie reaktorów jądrowych do produkcji energii elektrycznej generuje rocznie ok 12 000 ton wypalonego paliwa, którego przetwarzanie w celu odzyskania uranu i plutonu powoduje powstawanie wysoce radioaktywnych odpadów płynnych (HLW). Odpady te zawierają ponad 300 radionuklidów, które pochodzą od blisko 50 różnych pierwiastków układu okresowego. W celu ograniczenia ich długotrwałego wpływu na środowisko poddaje się je przekształceniom w stabilne izotopy (transmutacja) lub immobilizacji w strukturze trwałych chemicznie i odpornych na uszkodzenia radiacyjne materiałów takich jak szkła, ceramiki lub szkło-ceramiki. Główny celem prezentowanych badań jest opracowanie nowych, efektywnych i wysoce wydajnych metod immobilizacji odpadów radioaktywnych poprzez ich wbudowanie i unieruchomienie w skali atomowej, w matrycach krystalicznych lub częściowo krystalicznych. W tym celu wzorując się na występujących w naturze minerałach takich jak perowskit CaTiO_3 , cyrkonolit $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, kalcyryt $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$, marokit CaMn_2O_4 lub tausonit SrTiO_3 , zaprojektowano heterometaliczne prekursory molekularne do wytwarzania matryc immobilizujących modelowe odpady radioaktywne. Kompleksy zbudowane z dwóch różnych jonów metali i dodatkowych ligandów zawierających atomy B, Si lub P tworzą zdefiniowany na poziomie molekularnym motyw $\text{M}-\text{O}-\text{M}'$ lub $\text{M}-\text{O}-\text{M}'-\text{O}-\text{B}(\text{Si}, \text{P})$, który po usunięciu lotnych związków organicznych przekształcany jest w materiał docelowej matrycy, jak przedstawiono na Rysunku 1.¹⁻⁴



Rys. 1. Synteza matrycy $\{\text{SrTiO}_3/\text{SrSiO}_3/\text{SrTiSi}_2\text{O}_8\}@\text{SiO}_2$ do immobilizacji modelowych odpadów radioaktywnych.

Badania laboratoryjne HLW są niemożliwe do przeprowadzenia ze względu na ich wysoką radioaktywność, dlatego jony lantanowców ($\text{Ln}^{\text{III/IV}}$) będą stosowane jako mimetyki transuranowców (Am^{III} , Cm^{III} , Pu^{IV} lub Np^{IV}).

Podziękowanie: Badania sfinansowano ze środków NCN w ramach projektu o nr 2023/49/B/ST4/04068

1. A. Drąg-Jarząbek, R. Petrus, P. Sobota, Inorg. Chem., 2016, 55, 9524.
2. R. Petrus, A. Drąg-Jarząbek, J. Utko, D. Bykowski, T. Lis, P. Sobota, Inorg. Chem., 2017, 56, 11365.
3. R. Petrus, K. Chomiak, J. Utko, A. Bieńko, T. Lis, P. Sobota, Inorg. Chem., 2020, 59, 16545.
4. R. Petrus, A. Kowaliński, T. Lis, M. Siczek, P. Sobota, Inorg. Chem., 2025, doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c02206

Konwertery promieniowania elektromagnetycznego UV-Vis, UV-NIR na bazie chelatów pierwiastków ziem rzadkich – nowe koncepcje procesu transferu energii

Albano N. Carneiro Neto¹, Ewa Kasprzycka², Aneta Lipa², Yen H. Pham²,
Viktor A. Trush³, Lucjan Jerzykiewicz³, Vasyl Kinzhybalo⁴, Volodymyr M. Amirkhanov³,
Oscar L. Malta⁵, Paula Gawryszewska²

¹Physics Department and CICECO-Aveiro Institute of Materials University of Aveiro Portugal,

²Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego,

³Department of Chemistry Kyiv National Taras Shevchenko University Ukraine,

⁴Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN Wrocław,

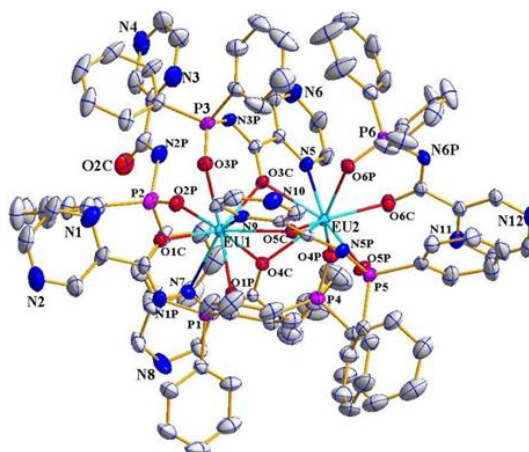
⁵Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco Brazil

paula.gawryszewska-wilczynska@uwr.edu.pl

Konwertery promieniowania elektromagnetycznego na bazie chelatów pierwiastków ziem rzadkich (REE) wykorzystywane są w wielu nowoczesnych technologiach. Luminescencja REE³⁺ wymaga jednak sensybilizacji ze względu na małą jasność. Jednym ze sposobów sensybilizacji jest zjawisko efektu antenowego, w którym organiczne ligandy odgrywają rolę donorów energii wzbudzenia. Jest to złożony proces ze względu na różną naturę donora i akceptora oraz wielość konkurujących ze sobą procesów.

Wydajność transferu energii jest wprost proporcjonalna do nakładania się widm emisji donora i absorpcji akceptora. Otwartym pytaniem pozostaje zatem przypadek transferu energii w chelatach Yb³⁺ charakteryzujących się dużą przerwą energetyczną pomiędzy stanami wzbudzonymi donora i jonu Yb³⁺, w których całka nakładania się jest bliska zeru. Szukając odpowiedzi na to pytanie, w oparciu o wyniki eksperymentalne i teoretyczne, proponujemy nowy mechanizm transferu energii ligand-metal dla związków Yb³⁺ z N-fosforylowanymi karboksy- i sulfonamidami. W naszych rozważaniach bierzemy pod uwagę populację stanu ²F_{5/2} Yb³⁺ w wyniku procesu relaksacji krzyżowej: S₁→T₁ i ²F_{7/2}→²F_{5/2}.

Proponujemy również nową koncepcję transferu energii Tb→Eu, która wyjaśnia nieoczekiwany wzrost czasu życia donora w obecności zwiększanego stężenia akceptora dla Tb_xEu_{2-x}L₆ (x = 0, 1.5, 1.8, 1.9, 2; L = N-(difenylfosforyl)pirazyno-2-karboksamid), gdzie Ln³⁺ są połączone krótkimi mostkami (3.8 Å). Zrozumienie tego procesu jest istotne ze względu na możliwość tworzenia układów wrażliwych na stymulowanie wielokolorowej emisji poprzez bodźce zewnętrzne, takie jak ciśnienie czy temperatura.



Rys. 1 Struktura krystaliczna Eu₂L₆.

Nowe pochodne akrydonu: synteza, właściwości elektrochemiczne i luminescencyjne

Irena Kulszewicz-Bajer,¹ Małgorzata Makowska-Janusik,² Małgorzata Zagórska,¹

Dmytro Volyniuk,³ Marzena Banasiewicz,⁴ Adam Proń,¹

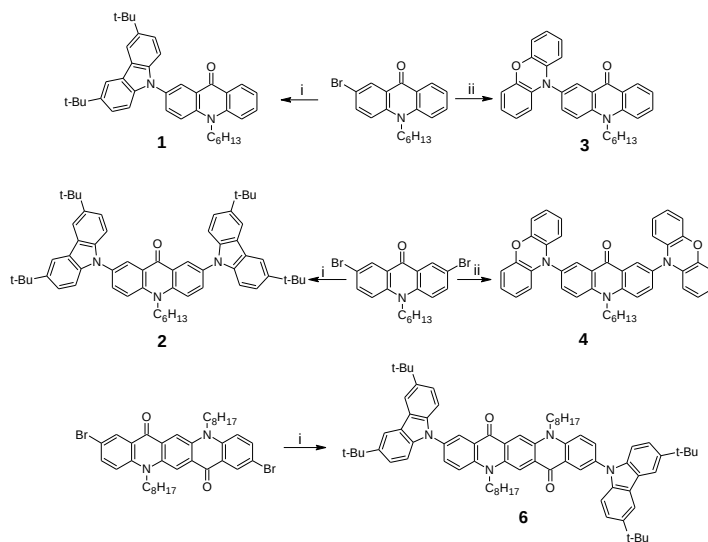
¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Warszawa,

² Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych, Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy im. Jana Długosza, Częstochowa

³ Wydział Chemii i Technologii Polimerów, Politechnika w Kownie, Litwa,

⁴ Instytut Fizyki, Polska Akademia Nauk, Warszawa

Skoniugowane związki organiczne zawierające jednostki donorowe (D) oraz akceptorowe (A) połączone kowalencyjnie o budowie D-A lub D-A-D są przedmiotem intensywnych badań ze względu na możliwość ich zastosowania w urządzeniach optoelektronicznych. W ramach prowadzonych badań syntezowano nowe pochodne akrydonu zawierające podstawniki karbazolowe lub fenoksazyne (Rys. 1).



Rys. 1. Pochodne akrydonu zawierające podstawniki donorowe (karbazol i fenoksazyne).

Otrzymane pochodne wykazywały interesujące właściwości elektrochemiczne i luminescencyjne. Parametry fizykochemiczne związków zależały od natury chemicznej podstawnika i jego położenia względem grupy karbonylowej akrydonu. Wykazaliśmy, że wydajność i czystość koloru emitowanego światła można poprawić kontrolując konformację w fazie skondensowanej poprzez odpowiednią obróbkę termiczną. Uporządkowanie konformacyjne prowadziło do: a) poprawy właściwości TADF ze wzrostem PLQY do ok. 100%, b) zmniejszenia szerokości połówkowej widma emisji do 56 nm, c) znacznego wzrostu szybkości przejść międzysystemowych do $2,97 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Dioda OLED zawierająca przygotowany termicznie luminofor wykazywała zewnętrzną wydajność kwantową 20,7% – najwyższą dotychczas uzyskaną wartość dla krystalicznej warstwy emisyjnej. Natomiast pochodne akrydonu połączone centralnym rdzeniem aromatycznym charakteryzowały się bardzo wąskimi widmami emisyjnymi (szerokość połówkowa ok. 22 nm), bardzo małym przesunięciem Stokes'a i bardzo wysoką wartością stałej szybkości procesów radiacyjnych (w przypadku pochodnej z naftalenem $k_r = 90,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$).

Podziękowanie: Badania były finansowane przez NCN, grant Opus 2022/45/B/ST5/02120.

Zimna plazma atmosferyczna jako narzędzie do syntezy nanokatalizatorów

Angelika Nowak¹, Piotr Jamróz¹ Piotr Cyganowski²

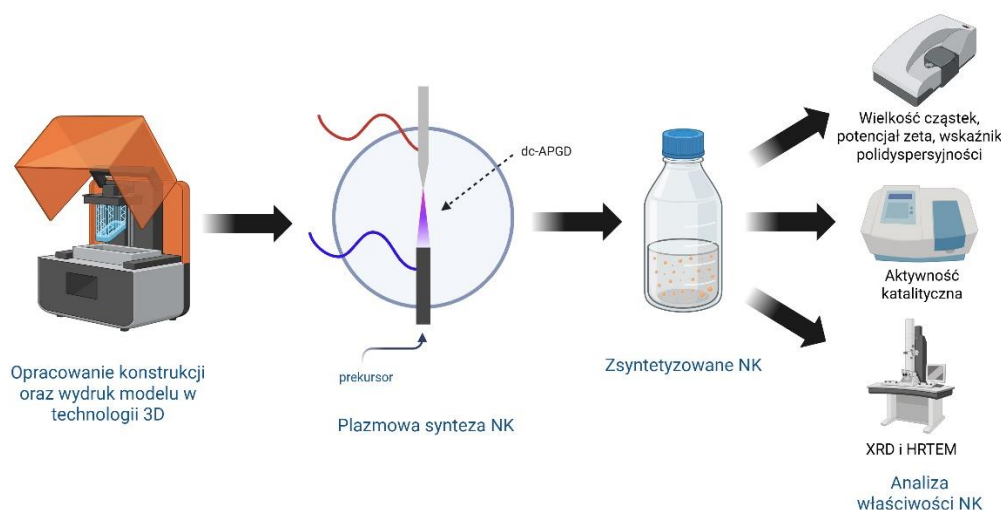
¹Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej

²Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych

angelika.nowak@pwr.edu.pl

W ostatnich latach systemy plazmowe są coraz częściej stosowane jako narzędzie do syntezy nanocząstek. Dzięki obecności różnego rodzaju reaktywnych cząstek (reaktywne formy tlenu i azotu, rodniki H, elektrony) na granicy faz plazma-ciecz możliwa jest szybka synteza nanokatalizatorów (NK) bez konieczności stosowania odczynników redukujących jak i stabilizatorów.

Synteza NK prowadzona jest z zastosowaniem wyładowania jarzeniowego pod ciśnieniem atmosferycznym (z ang. *direct current atmospheric pressure glow discharge*, dc-APGD) w konfiguracjach z przepływającą cieczą pełniącą rolę katody lub anody (Rysunek 1). System plazmowy, dostosowany do przeprowadzanych badań, został zaprojektowany i wydrukowany w technologii 3D z zastosowaniem stereolitografii (SLA). Przedmiotem badań była synteza nanokatalizatorów zawierających pierwiastki takie jak Ir, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru i W.



Rys. 1. Schematyczne ujęcie metody syntezy NK przy zastosowaniu zimnej plazmy atmosferycznej.

Zsyntetyzowane NK poddano ocenie uwzględniając rozkład wielkości cząstek, potencjał zeta, wskaźnik polidispersyjności, aktywność katalityczną, a także zbadano formy krystaliczne NK i ich właściwości granulometryczne za pomocą odpowiednio dyfrakcji rentgenowskiej (z ang. *X-Ray Diffraction*, XRD) i wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (z ang. *high-resolution transmission electron microscopy*, HRTEM). Właściwości katalityczne otrzymanych NK badano poprzez reakcję modelową redukcji 4-nitrofenolu przy użyciu borowodoru sodu jako reduktora. Nanokatalizatory oparte na Os oraz Ru wykazywały najkorzystniejsze właściwości katalityczne, ponadto OsNK reprezentowały równomierny rozkład wielkości cząstek. Analiza HRTEM wykazała, że OsNK i RuNK charakteryzują się rozmiarem cząstek mniejszym niż 10 nm.

Zastosowanie zimnej plazmy atmosferycznej umożliwiło prostą i taną syntezę NK bez użycia dodatkowych odczynników redukujących oraz stabilizujących. Otrzymane NK cechują się dużym potencjałem aplikacyjnym, zwłaszcza w obszarze katalizy i materiałów funkcjonalnych.

Przełączniki molekularne jako kandydaci na środki kontrastujące w ^{19}F MRI

Tomasz Krawczyk

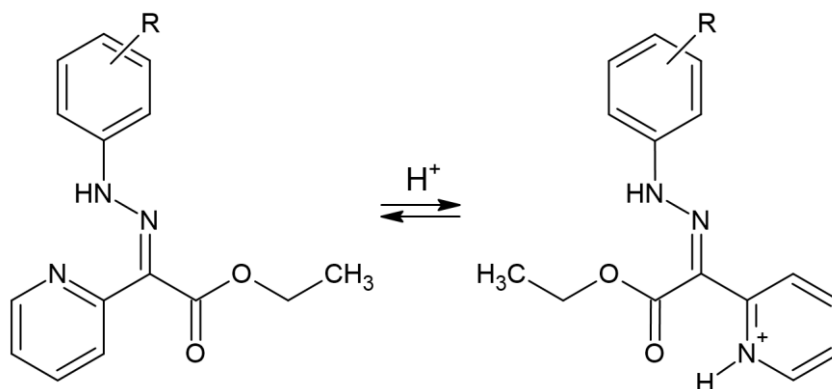
*Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii. Wydział Chemiczny.
Politechnika Śląska. ul Krzywoustego 4. 44-100 Gliwice*

tomasz.krawczyk@polsl.pl

Materiały funkcjonalne wrażliwe na bodźce chemiczne i fizyczne odgrywają istotną rolę w rozwoju nowoczesnych metod diagnostycznych. W przypadku rezonansu magnetycznego z wykorzystaniem fluoru-19 (^{19}F MRI), głównym wyzwaniem pozostaje projektowanie odpowiednich fluorowanych środków kontrastujących ze względu na naturalny brak fluoru w tkankach miękkich. Dotychczasowe badania obejmują szeroką gamę związków, w tym polimery, emulsje perfluorowęglowodorowe oraz małe cząsteczki [1].

Wśród nich szczególnie potencjał wykazują hydrazonowe przełączniki molekularne [2]. Cząsteczki te mogą ulegać izomeryzacji w odpowiedzi na biologicznie istotne bodźce, takie jak zmiana pH. Ich struktura pozwala na szeroki zakres modyfikacji, w tym wprowadzenie grup paramagnetycznych [3], grup zwiększających rozpuszczalność, a także grup funkcyjnych zawierających fluor o różnych przesunięciach chemicznych, umożliwiających obrazowanie multipleksowe. Ponadto możliwa jest precyzyjna regulacja zakresu pH, w którym zachodzi przełączanie [4].

Tak zaprojektowane układy stanowią obiecującą platformę dla rozwoju inteligentnych materiałów kontrastujących w ^{19}F MRI oraz potencjalnie innych zastosowań funkcjonalnych.



Rys. 1. Hydrazonowy przełącznik molekularny i jego izomeryzacja. R = F, CF_3 itp.

W ramach komunikatu przedstawione zostaną kluczowe osiągnięcia, bieżące wyzwania oraz ograniczenia związane z projektowaniem i zastosowaniem przełączalnych materiałów do obrazowania ^{19}F MRI.

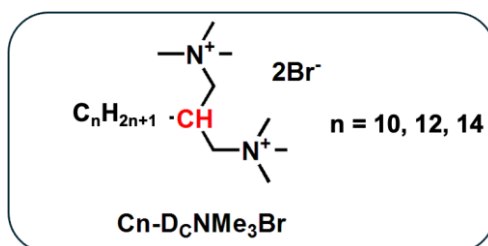
1. D. Janasik, T. Krawczyk, Chemistry – A European Journal 2022, 28.
2. D. Janasik, K. Jasiński, W. P. Węglarz, I. Nemec, P. Jewuła, T. Krawczyk, Anal Chem 2022, 94, 3427.
3. D. Janasik, K. Jasiński, J. Szreder, W. P. Węglarz, T. Krawczyk, ACS Sens 2023, 8, 1971.
4. D. Janasik, P. Imielska, T. Krawczyk, ACS Sens 2023, 8, 721.

Projektowanie eksperymentów (DoE) jako narzędzie do rozwoju i optymalizacji nowych materiałów nanostrukturalnych typu nanocząstek srebra stabilizowanych surfaktantami wieloładunkowymi

Sebastian J. Balicki, Łukasz Lamch, Weronika Trojan, Kazimiera A. Wilk

Afiliacja: Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska. sebastian.balicki@pwr.edu.pl

Kationowe surfaktanty wielofunkcyjne są uznawane za skuteczne stabilizatory (ang. *capping agents*) w syntezie koloidalnych nanocząsteczek srebra (AgNPs). Ich działanie jest wynikiem obecności zarówno dodatnio naładowanych grup hydrofilowych, które zwiększają adsorpcję na powierzchni cząstek, jak i hydrofobowych łańcuchów alkilowych tworzących barierę steryczną przeciw agregacji AgNPs. Szczególnie efektywne okazują się surfaktanty typu dicephalic (inaczej dwufunkcyjne lub dwuładunkowe), zawierające dwa ugrupowania hydrofilowe i jedno hydrofobowe, dzięki czemu możliwa jest skuteczniejsza stabilizacja i kontrola morfologii AgNPs niż w porównaniu do liniowych surfaktantów kationowych [1]. W pracy wykorzystano nowo zsyntezowany wieloładunkowy surfaktant kationowy, tj. dibromek 2-dodecylo-*N,N,N,N',N',N'*-heksametylopropano-1,3-amoniowy (C_n -D_cNMe₃Br; $n=10, 12, 14$) [2] jako efektywny stabilizator koloidalny AgNPs. Działanie stabilizujące w długoterminowym zakresie C_n -D_c-NMe₃Br porównano z powszechnie stosowanymi bromkami *n*-alkilotrimetyloamoniowymi z dodecyłowymi, tetradecylowymi i heksadecylowymi łańcuchami hydrofobowymi (DTABr, TTABr, CTABr).



Rys. 1. Struktura ogólna surfaktantu typu dicephalic, rozgałęzionego przy atomie węgla.

Systematyczne planowanie eksperymentów (ang. *Design of Experiments*, DoE), jedna z najskuteczniejszych metod opracowywania rozwiązań, zwiększa zrozumienie związków przyczynowo skutkowych opisujących procesy syntetyczne. W połączeniu z metodologią powierzchni odpowiedzi (ang. *Response Surface Methodology*, RSM) umożliwia budowę modeli do optymalizacji parametrów wytwarzania produktu z użyciem technik numerycznych. RSM zapewnia sekwencyjne podejście do walidacji danych względem modeli optymalizacyjnych [3]. W niniejszej pracy zastosowano różne warianty RSM oparte na modelach obliczeniowych i statystycznych do wyznaczenia optymalnych warunków syntezy AgNPs stabilizowanych surfaktantami kationowymi. Przeprowadzenie DoE umożliwiło określenie warunków syntezy prowadzących do uzyskania AgNPs o wymaganych rozmiarach 50-100 nm i stabilności koloidalnej powyżej trzech miesięcy.

Autorzy dziękują za dofinansowanie ze środków Narodowego Centrum Nauki (NCN) w ramach programu OPUS 23 (2022/45/B/ST4/01184).

1. Ł. Lamch, W. Szczęsna, S. J. Balicki, M. Bartman, L. Szyk-Warszyńska, P. Warszński, K.A. Wilk, *Molecules* 2023, 28, 5806.
2. Ł. Lamch, I. Leszczyńska, D. Długowska, W. Szczęsna - Górniak, P. Batys, E. Jarek, K.A. Wilk, P. Warszński, *Langmuir* 2025, 41, 12, 8125–8137.
3. M. Bartman, S. Balicki, L. Hołysz, K.A. Wilk, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 2023, 659, 130792.

The Role of Molecular Vibrations and Intermolecular Interactions in Functional Organic Materials for OLEDs, Scintillation, and Photocatalytic Production of H₂

Illia E. Serdiuk¹, Michał Mońka,¹ Vladyslav Ievtukhov,^{1,2}
Ester Hoffman,² Daria Grzywacz,² Piotr Bojarski¹

¹ Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, University of Gdańsk,
Wita Stwosza 57, 80-308 Gdańsk, Poland

² Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Poland

Organic materials that emit light or absorb it to drive chemical reactions are becoming key players in technologies like OLED displays, ionizing radiation detectors, and sunlight-powered hydrogen generation. Unlike inorganic materials, organic molecules are flexible and strongly influenced by the movements of nearby molecules. These properties, often overlooked, can have a big impact on performance.

In this talk, we will share our recent work designing new organic compounds that show thermally activated delayed fluorescence (TADF) to boost light emission. By adjusting the molecular structure and introducing heavier atoms, we can fine-tune how these materials respond to light or radiation, and enable efficient storage of solar energy for activation of chemical reactions. Specific types of molecular vibrations and the way molecules pack or interact with each other can enhance emission and spin-flip transitions between singlet and triplet states or help convert light into chemical energy more efficiently.

This presentation aims to give a clearer picture of how molecular motion and interactions, often thought of as side effects, can be turned into powerful tools in materials design.

Acknowledgements: We are grateful to the National Science Centre (NCN) for financial support within the Sonata 16 project (No. UMO-2020/39/D/ST5/03094) and to the National Centre for Research and Development (NCBR) within the LIDER XI grant (LIDER/47/0190/L-11/19/NCBR/2020). Quantum chemical calculations were performed on the computers of the Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (WCSS), Poland.



Wpływ modyfikacji materiałów węglowych CMK-3 ugrupowaniami azotowymi i tlenowymi na właściwości katalityczne oraz elektrochemiczne

Katarzyna Barańska^{1,2}, Marek Dębosz¹, Anna Rokicińska¹, Olaf Klepel³, Piotr Kuśtrowski¹

¹*Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński,
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

²*Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński,
ul. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków*

³*Brandenburski Uniwersytet Techniczny, Universitätsplatz 1, 01968 Senftenberg, Niemcy
piotr.kustrowski@uj.edu.pl*

Porowate węgle, w których strukturze nie występują metale, wyróżniają się szeregiem istotnych zalet, w tym niską szkodliwością dla środowiska, co czyni je szczególnie atrakcyjnymi materiałami do zastosowań zgodnych z ideą zielonej chemii i zasadami zrównoważonego rozwoju [1]. Funkcjonalizacja materiałów węglowych poprzez utworzenie ugrupowań zawierających heteroatomy (w tym tlen i azot) zyskuje coraz większe zainteresowanie badaczy ze względu na możliwość ukierunkowanego kształtowania cech fizykochemicznych powierzchni. Wymienione modyfikacje powodują zmiany charakteru kwasowo-zasadowego, a także wpływają na właściwości elektronowe materiału, co może przyczynić się do wzrostu aktywności w reakcjach (elektro)katalitycznych. Efektywność pracy węgla modyfikowanego azotem i tlenem zależy od stężenia i rodzaju generowanych grup, ich dystrybucji, czy też polarności. Parametry te decydują o sile oddziaływań z reagentami, stabilności chemicznej materiału oraz zdolności do aktywacji cząsteczek reaktywnych, takich jak tlen, co może przyczyniać się do wzrostu aktywności w reakcjach redoks w porównaniu do materiałów niezawierających azotu w swojej strukturze. W związku z tym, szczegółowe poznanie relacji pomiędzy strukturą chemiczną grup powierzchniowych a właściwościami fizykochemicznymi materiałów węglowych jest niezbędne do ich racjonalnego projektowania z przeznaczeniem do różnych zaawansowanych technologii [2].

W przeprowadzonych badaniach otrzymano mezoporowate materiały węglowe CMK-3 modyfikowane ugrupowaniami azotowymi i tlenowymi z wykorzystaniem metody nanoreplikacji strukturalnej szablonu krzemionkowego SBA-15. Pory templaty wypełniono roztworem zawierającym sacharozę lub sacharozę i mocznik, o zdefiniowanym stosunku molowym wynoszącym N/C = 0, 0,14 lub 0,51, wykorzystując technikę impregnacji pierwszej wilgotności. Przygotowane kompozyty poddano karbonizacji w atmosferze azotu w zakresie temperatur 600-900 °C. Otrzymane węgle zostały scharakteryzowane pod kątem porowatości (niskotemperaturowa adsorpcja azotu), struktury i morfologii (XRD, SEM, spektroskopia Ramana), składu powierzchniowego i objętościowego (analiza elementarna, XPS) oraz właściwości elektrochemicznych (cykliczna voltamperometria). Dodatkowo przebadano je pod kątem aktywności katalitycznej w procesie utleniania kwasu siarkowego(IV) w roztworze wodnym (OSA). Zaobserwowano wyraźny wzrost aktywności katalitycznej w procesie OSA wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji, co potwierdza promującą rolę formowanych struktur grafitowych w ułatwianiu transportu elektronów i aktywacji tlenu cząsteczkowego. Stwierdzono ponadto, że obserwowane właściwości ulegają znacznej poprawie w obecności powierzchniowych grup azotowych.

Podziękowanie: Badania zostały częściowo sfinansowane przez Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

1. S. Jarczewski, M. Drozdek, P. Michorczyk, C. Cuadrado-Collados, J. Gandra-Loe, J. Silvestre-Albero, P. Kuśtrowski, *Microporus Mesoporous Mater.*, 2018, 271, 262-272.
2. S. Utgennant, F. Hansen, O.Klepel, S. Jarczewski, A. Wach, P.Kuśrowski, *Catal. Today*, 2025, 249, 38-44.



Wpływ węglowych nośników katalizatorów Ni/Co na mechanizmy koksowania w procesie reformingu metanu

Beata Barczak, Katarzyna Januszewicz

*Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Konwersji i Magazynowania Energii,
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

katarzyna.januszewicz@pg.edu.pl

Reforming metanu postrzegany jest jako jedna z kluczowych technologii przejściowych w kierunku gospodarki wodorowej. Proces ten pozwala na przekształcenie węglowodorów w wodór – czyste paliwo chemiczne – jednak jego praktyczne zastosowanie wciąż napotyka poważne wyzwania technologiczne.

Jednym z głównych ograniczeń w reformingu jest żywotność katalizatora związana z jego **dezaktywacją katalizatorów spowodowaną odkładaniem się koksu**, który blokuje aktywne centra reakcyjne, prowadząc do znacznej utraty aktywności i spadkiem efektywności produkcji wodoru w procesie. Problem ten jest szczególnie istotny w przypadku katalizatorów zawierających metale przejściowe, takie jak nikiel czy kobalt, które wykazują wysoką aktywność, ale jednocześnie dużą podatność na koksowanie.

W odpowiedzi na to wyzwanie, zaprezentowana zostanie koncepcja **zastosowania nośników biowęglowych** – takich jak węgle aktywowane z biomasy odpadowej – jako alternatywy dla tradycyjnych tlenkowych nośników katalitycznych. Węgle tego typu cechują się wysoką powierzchnią właściwą, dobrą stabilnością termiczną oraz możliwością modyfikacji powierzchni, co może sprzyjać zarówno rozpraszaniu metali aktywnych, jak i ograniczeniu tendencji do tworzenia się koksu. Dodatkowo fakt, że są węglami dodatkowo może wpłynąć na poprawę efektywności produkcji wodoru z uwagi na procesu utłaniania.

W trakcie badań podjęto próbę oceny wpływu **właściwości strukturalnych i chemicznych nośników węglowych** na mechanizmy powstawania koksu oraz długoterminową stabilność katalizatora. Szczególna uwaga poświęcona zostanie analizie zależności pomiędzy mikrostrukturą węgla (porowatość, stopień grafityzacji, obecność grup funkcyjnych), a lokalizacją oraz trwałością osadzonych cząstek metalu (Ni/Co), które odpowiadają za aktywność katalityczną. Zrozumienie tej relacji pozwoli na identyfikację cech nośników sprzyjających ograniczeniu koksowania.

Zaproponowane podejście wpisuje się w aktualne trendy zrównoważonego rozwoju i gospodarki obiegu zamkniętego – wykorzystując odpady biomasy jako surowiec do produkcji materiałów katalitycznych, przyczynia się do ograniczenia śladu węglowego procesu oraz promuje racjonalne gospodarowanie zasobami. Dodatkowo wykorzystanie procesu reformingu stanowi wykorzystanie jednej z rozwijających się metod produkcji wodoru.

Podziękowanie: Badania zrealizowane w ramach projektu MINIATURA DEC-2025/09/X/ST4/00113 „Ocena wpływu wykorzystania biowęgla aktywowanych jako nośników katalizatorów, niklowo, kobaltowego (Ni/WA, Co/WA), na blokowanie centrów aktywnych osadzaniem się koksu oraz na produkcję wodoru podczas reformingu suchego/parowego metanu”

Wykorzystanie nanostruktur typu rdzeń-powłoka w zastosowaniach medycznych i plazmonicznych

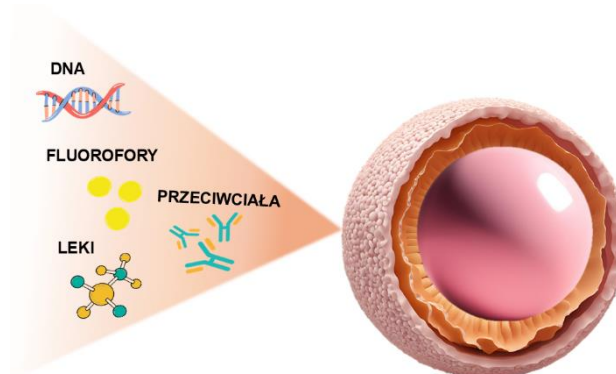
Agata Kowalska¹, Elżbieta Adamska¹, Anna Synak², Beata Grobelna¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, Wita Stwosza 63, 80-309 Gdańsk

²Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki, Wita Stwosza 57, 80-309 Gdańsk

beata.grobelna@ug.edu.pl

Nanostruktury typu rdzeń-powłoka to materiały wielofunkcyjne, posiadające właściwości zarówno każdego materiału wchodzącego w ich skład, ale również te wynikające z oddziaływań pomiędzy nimi. Rdzeń mogą stanowić metale szlachetne np. srebro lub złoto o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych i/lub plazmonicznych. Natomiast zadaniem zewnętrznej powłoki jest zmniejszenie właściwości toksycznych oraz tendencji do aglomeracji rdzenia. Materiałem często używanym jest krzemionka, która pozwala na dalszą modyfikację nanomateriału, dzięki obecności grup hydrofilowych na jej powierzchni. Dodatkowo obecność złota lub srebra przyczynia się do wzmocnienia działania plazmonicznego otrzymanego nanomateriału [1]. Zjawisko to zostało wykorzystane do budowy platform plazmonicznych, które z sukcesem są używane do czulej detekcji ważnych biologicznie związków chemicznych.



Rys. 1. Nanostruktura typu rdzeń-otoczka

Nowoczesne nanostruktury typu rdzeń-powłoka są obiecującym rozwiązaniem terapeutycznym. Mogą być wykorzystane jako nośniki skoniugowane z lekami, poprawiają skuteczność leczenia infekcji poprzez zmniejszenie stosowania dużych dawek leku, przedłużenia jego działania, a to pozwala zmniejszyć ryzyko oporności bakterii [2]. Ponadto nanometryczne kompozyty mogą ułatwić przechodzenie leku przez barierę skórną.

Finansowanie z grantu: UGrants-start 5 nr 533-BG20-GS13-25.

1. A. Kowalska, E. Adamska, B. Grobelna, ChemMedChem 2024, 17(10) 1.
2. A. Kowalska, E. Adamska, B. Grobelna, „Koniugat Au@SiO₂/antybiotyki, sposób jego otrzymywania oraz jego zastosowanie” P.452353.

Nanomateriały na bazie tlenku niobu(V) i ich zastosowanie w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody

Łukasz Wolski^a, Kamila Sobańska^b, Grzegorz Nowaczyk^c, Malwina Muńko^d, Adrian Czerniak^d,
Mateusz Rozmyślak^a, Konrad Baran^a, Marcin Frankowski^a, Piotr Pietrzyk^b

^a Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

^b Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

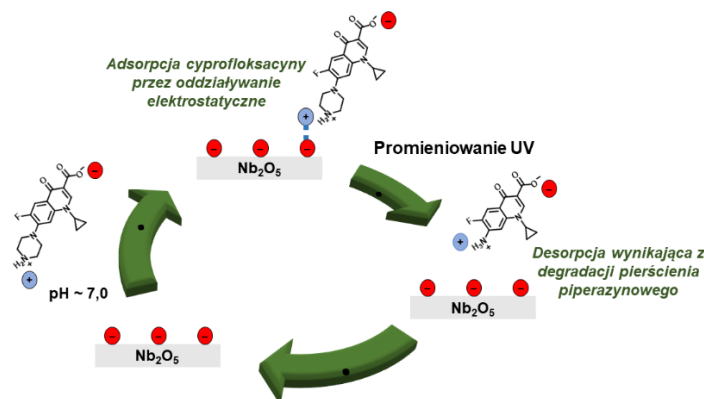
^c Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań.

^d Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań

wolski.lukasz@amu.edu.pl

Postępujący rozwój cywilizacyjny oraz uprzemysłowienie, a także znaczący wzrost produkcji i konsumpcji środków farmaceutycznych przyczyniają się do coraz większej presji środowiskowej i nasilającej się degradacji zasobów wodnych. W związku z tym, w ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się działaniom mającym na celu zmniejszenie ilości zanieczyszczeń uwalnianych do środowiska. Działania podejmowane w tym zakresie obejmują poszukiwanie nowych i efektywnych metod umożliwiających oczyszczenie ścieków przemysłowych i komunalnych na drodze adsorpcji, czy też metod chemicznych, polegających na utlenianiu/mineralizacji zanieczyszczeń.

Przedmiotem badań jest przedstawienie możliwości zastosowania nanomateriałów na bazie tlenku niobu(V) do usuwania wybranych modelowych zanieczyszczeń z wody (tj. barwników organicznych oraz antybiotyków). Prezentowane wyniki dotyczą przede wszystkim wykorzystania katalizatorów niobowych w zaawansowanych procesach utleniania, ale istotna uwaga poświęcona będzie również omówieniu możliwości zastosowania Nb₂O₅ jako obiecującego adsorbentu, który może zostać zregenerowany w łatwy i przyjazny dla środowiska sposób poprzez naświetlanie promieniowaniem ultrafioletowym (Rys. 1). W przypadku procesów degradacji, szczególna uwaga poświęcona będzie analizie efektywności mineralizacji wybranych zanieczyszczeń, identyfikacji głównych produktów utlenienia oraz określenia ich aktywności biologicznej.



Rys. 1. Regeneracja zużytego adsorbentu na bazie Nb₂O₅ poprzez naświetlanie promieniowaniem UV.

Podziękowanie: Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe badań prowadzonych w ramach projektu Sonata o numerze rejestracyjnym 2023/51/D/ST5/00216.

1. L. Wolski, K. Sobańska, M. Muńko, A. Czerniak, P. Pietrzyk, ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14, 31824–31837

Rola oddziaływań faz tlenkowych CuO i Co₃O₄ ze sferycznymi nośnikami @SiO₂ i @TiO₂ w kształtowaniu aktywności katalitycznej w całkowitym utlenianiu lotnych związków organicznych

Anna Rokicińska¹, Bartosz Mozgawa¹, Magdalena Żurowska^{1,2}, Piotr Łątka¹,
Marek Drozdek¹, Piotr Kuśtrowski¹

¹*Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński,
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

²*Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński,
ul. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków*

anna.rokicinska@uj.edu.pl

Katalityczne utlenianie lotnych związków organicznych (LZO) stanowi obiecującą strategię ograniczania emisji tych szkodliwych polutantów do środowiska naturalnego, stąd prowadzone są intensywne poszukiwania optymalnych katalizatorów dla tej reakcji. Istotne znaczenie ma uformowanie ich struktury w postać gwarantującą ułatwiony dostęp molekuł reagentów do stabilnie funkcjonujących centrów aktywnych, co może zapewnić użycie układów rdzeniowo-powłokowych [1]. W niniejszej pracy zbadano zachowanie faz tlenkowych CuO i Co₃O₄ wprowadzonych do pustych sfer @SiO₂ i @TiO₂ o podobnej morfologii, wielkości i porowatości w reakcji całkowitego dopalania toluenu. Zastosowanie materiałów o zbliżonych parametrach strukturalnych i teksturalnych umożliwiło określenie roli właściwości fizykochemicznych nośnika oraz jego interakcji z fazą aktywną w kształtowaniu aktywności katalitycznej w badanym procesie.

Nośniki @SiO₂ i @TiO₂ otrzymano wykorzystując szablony strukturotwórcze w formie sferycznych ziaren polimerowych na bazie żywicy rezorcynowo-formaldehidowej oraz polistyrenu, a następnie poddano impregnacji solami Cu²⁺ lub Co²⁺ w ilościach zapewniających zawartość 5, 10 lub 15% mas. metalu w katalizatorze. Końcowym etapem syntezy była kalcynacja w temperaturze 550 °C, której celem było usunięcie szablony polimerowego i utrwalenie struktury tlenkowej. Zsyntezowane materiały poddano charakterystyce fizykochemicznej z użyciem technik XRD, XRF, UV-Vis-DR, XPS, SEM-EDX, STEM, TEM, XAS i H₂-TPR. Przebadano je ponadto w roli katalizatorów w reakcji całkowitego utleniania toluenu zarówno w odniesieniu do efektywności działania (testy w mikroreaktorze przepływowym), jak ich mechanizmu przebiegającego procesu (badania *in situ* DRIFT).

Badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej potwierdziły obecność amorficznej krzemionki oraz TiO₂ w formie anatazu w wyjściowych nośnikach. Po depozycji fazy aktywnej skład materiałów wzbogacił się o dodatkowe fazy CuO i Co₃O₄, identyfikowane w wynikach badań XRD, UV-Vis-DR, XPS oraz XAS. Wprowadzone cząstki tlenków metali przejściowych charakteryzowały się wysokim stopniem dyspersji na powierzchni sferycznych nośników. Odnotowano bardzo wyraźny wpływ rodzaju podłoża na właściwości katalityczne tych tlenków. Efektywność katalityczna znacząco wzrosła w przypadku układów @TiO₂/CuO oraz @SiO₂/Co₃O₄. Promujący efekt wynikał z optymalnych oddziaływań pomiędzy cząstkami fazy aktywnej a podłożem, które przekładały się na przesunięcie procesu ich redukcji (tj. abstrakcji tlenu sieciowego) w kierunku niższych temperatur, co gwarantuje ułatwiony przebieg reakcji utlenienia toluenu zgodnej z mechanizmem Marsa-van Krevelena. Dodatkowo, właściwości powierzchniowe nośnika @TiO₂ sprzyjają adsorpcji cząsteczek toluenu, dzięki czemu utleniany substrat uzyskuje właściwy dostęp do centrów aktywnych tworzonych przez CuO. Odmienny przebieg reakcji odnotowano w przypadku układu @SiO₂/Co₃O₄.

Podziękowanie: Badania sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (grant nr 2020/39/D/ST5/02703).

1. A. Rokicińska, P. Łątka, B. Olszański, M. Żurowska, M. Dębosz, M. Michalik, P. Kuśtrowski, Chem. Eng. J. 2024, 480, 148173.



Synteza nowych nanografenów molekularnych z wykorzystaniem reakcji cykloaddycji i cykloizomeryzacji

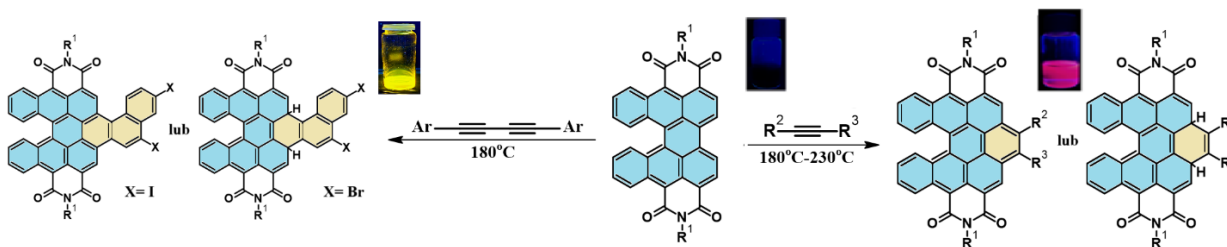
Patrycja Filipek, Michał Filapek, Stanisław Krompiec

Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Szkolna 9,40-006 Katowice

patrycja.filipek@us.edu.pl

Grafen i molekularne nanografeny (MNG) odgrywają znaczącą rolę w nowoczesnych technologiach, w tym w przemyśle barwników, farmacji, katalizie, magazynowaniu energii, elektronice organicznej. Jest to możliwe dzięki ich unikalnym właściwościom, a mianowicie termicznym, emisyjnym, chemicznym i elektrochemicznemu, a także ruchliwości elektronów. Molekularny nanografen jest wielopierscieniowym węglowodorem aromatycznym (WWA) lub układem heteroaromatycznym składającym się z co najmniej 5 sprzężonych pierścieni aromatycznych [1,2]. Gdy chodzi o syntezę MNG, to obecnie stosowana jest niemal wyłącznie metoda „od dołu do góry”, która polega na ekspansji mniejszych struktur do MNG w sposób kontrolowany pod względem wielkości, kształtu, rodzaju i położenia heteroatomów i grup funkcyjnych w docelowej strukturze [3-5]. Narzędziem syntetycznym często stosowanym do ekspansji struktury pi-elektronowej jest cykloaddycja Dielsa-Aldera (DAC), zwłaszcza cykloaddycja do wnęki WWA (np. perylenu, perylenobisimidu) [2,6].

Badania rozpoczęto od syntezy prekursora nanografenu, czyli cis-dibenzoperylenebisimidu (cis-DBPDI), poprzez dimeryzację imidu antracenowego z wykorzystaniem klasycznej syntezy chemicznej i elektrochemii. Następnie cis-DBPDI poddano dalszej funkcjonalizacji, tj. pi-ekspansji przy użyciu strategii APEX, poprzez DAC i domino DAC-cykloizomeryzację acetylenów i butadienów do obszaru zatoki. Otrzymano kilka pochodnych o pi-rozszerzonych strukturach, dla których wykonano: obliczenia DFT orbitali granicznych, NMR, HRMS oraz pomiary fizykochemiczne: spektroskopia UV-Vis, fotoluminescencja i elektrochemia. Badania strukturalne pozwoliły zaobserwować brak finalnej dehydrogenacji (pełnej aromatyzacji) u co niektórych otrzymanych cykloadduktów - co jest unikatowe i zaskakujące. Z drugiej strony inne badania pozwoliły potwierdzić ekspansję struktury pi-elektronowej i zaobserwować unikalne właściwości reprezentowane przez każdą strukturę. Ideę badań przedstawia poniższy rysunek (rysunek 1).



R^1 - 2-etyloheksyl; Ar = p-X-Ph; R^2 , R^3 = COOMe, Ph, p-Br-Ph, 9,9-dibutylofluoren-3-yl i inne

Rys. 1. MNG: synteza, zmiany barwy jako efekt pi-ekspansji.

Podziękowanie: Badania prowadzone dzięki grantowi OPUS 18 2019/35/B/ST4/00115 i OPUS 17 2019/33/B/ST4/00962

1. Y. Gu, Z. Qiu, K. Müllen, J. Am. Chem. Soc., 26, 2022, 11499-11524
2. M. Nazario (editor), C. Nuckolls (editor); 2025, 426 stron, ISBN: 978-3-527-35322-4
3. Z. Liu, S. Fu, X. Liu, A. Narita, P. Samorì, M. Bonn, H. I. Wang; Adv. Sci., 19, 2022, 2106055
4. T. Maekawa, K. Itami; Chem. Sci., 2025, 16, 3092-3098
5. Y. Zhu, J. Wang; Acc. Chem. Res. 2023, 56, 3, 363-373
6. A. Kurpanik, M. Matussek, G. Szafraniec-Gorol, M. Filapek, P. Lodowski, B. Marcol-Szumilas, S. Krompiec; Chem. Eur. J., 53, 2020, 12150-12157

Wpływ nanoplastiku na płynność modelowych błon komórkowych

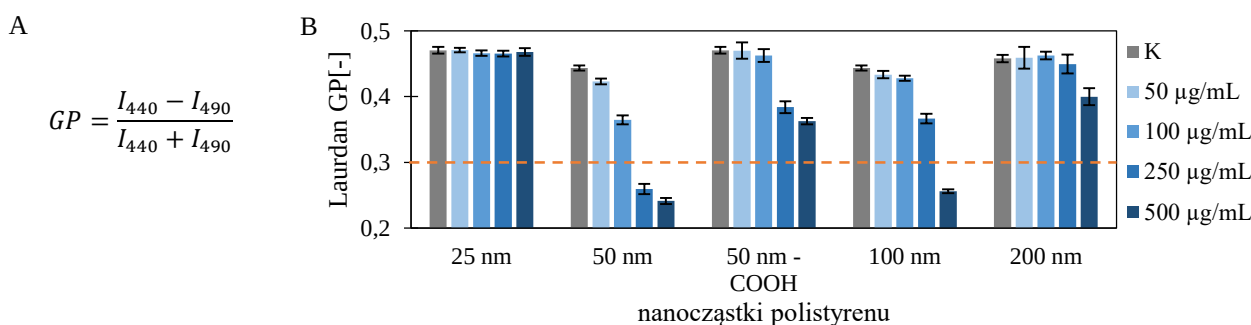
Dominika Kozon-Markiewicz, Weronika Rawa, Hanna Ciozda, Anna Aniszewska, Michał Chudy

Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska

michal.chudy@pw.edu.pl

Zarówno nanoplastik (NP) jak i mikroplastik (MP), produkty rozpadu odpadów z tworzyw sztucznych, przedostają się do organizmów żywych i mogą wpływać na ich funkcjonowanie.¹ Internalizacja NP do komórek może przebiegać na wiele sposobów, np. poprzez mechaniczne naruszenie ciągłości błony komórkowej. Co ważne, część NP może nie pokonać tej bariery i pozostać w dwuwarstwie lipidowej zmieniając jej właściwości, jak np. płynność dwuwarstwy lipidowej.² Zmiany płynności błony komórkowej mogą wpływać na wiele procesów fizjologicznych zaburzając funkcjonowanie komórki. Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu NP na płynność modelowych dwuwarstw lipidowych.

Wpływ NP na płynność modelowych błon lipidowych zbadano wykorzystując liposomy znakowane sondą fluorescencyjną, Laurdanem, wrażliwą na płynność dwuwarstwy lipidowej. Długość fali maksimum emisji fluorescencji Laurdanu zmienia swoje położenie zależnie do polarności środowiska, w którym sonda ta się znajduje. W dwuwarstwach lipidowych w fazie ciekłokrystalicznej (płynnej) maksimum emisji lokalizuje się w okolicy 440 nm, a w fazie żelowej (sztywniejszej) w okolicy 490 nm. Na podstawie uzyskanych widm emisji fluorescencji Laurdanu wyznaczono parametr uogólnionej polaryzacji (Laurdan GP) wiążący intensywność fluorescencji przy wcześniej wspomnianych długościach fal. (Rys. 1. A)



Rys. 1. A) Wzór na uogólnioną polaryzację Laurdanu (GP) wiążący intensywność emisji fluorescencji przy 440 i 490 nm. B) Zmiana płynności liposomów otrzymanych z 1,2-dimyristylo-sn-glicero-3-fosfatydylocholino (DMPC) traktowanych nanocząstkami polistyrenowymi przez 1.5 h w temperaturze pokojowej. Pomarańczowa przerywana linia oznacza wartość Laurdan GP, poniżej której dwuwarstwę lipidową uznaje się za płynną.

Podczas badań zweryfikowano wpływ rozmiaru NP stosując nanocząstki polistyrenowe o średnicach 25, 50, 100 i 250 nm. Wpływ modyfikacji powierzchni grupami -COOH zbadano z wykorzystaniem nanocząstek polistyrenowych o średnicy 50 nm. Rysunek 1B przedstawia przykład uzyskanych zależności. Zwiększenie płynności dwuwarstwy lipidowej z DMPC zaobserwowano przy wyższych stężeniach NP o średnicach 50 i 100 nm. Zbadano również wpływ początkowej płynności dwuwarstwy lipidowej stosując liposomy otrzymane z lipidów, które w temperaturze pokojowej (temperatura eksperymentu) występują w różnej fazie.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Politechnikę Warszawską.

1. Laura Schröter, Natascia Ventura, Small, 2022, 18, 2201680

2. Shideng Yuan, Heng Zhang, Shiling Yuan, Science of the Total Environment, 2023, 859, 160388

Czy Cu-BTC jest dobrym materiałem do czujników optycznych? MOF w kolorymetrycznym oznaczaniu proliny

Paulina Miklaszewska¹, Ewa Wagner-Wysiecka^{1,2}

¹ Katedra Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych, Wydział Chemiczny,
Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk;

² Centrum Materiałów Przyszłości, Wydział Chemiczny,
Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

paulina.miklaszewska@pg.edu.pl

Cu-BTC, materiał złożony z centrów metalicznych Cu^{2+} połączonych kwasem 1,3,5-benzenotrikarboksylowym, jest jednym z reprezentatywnych szkieletów metaloorganicznych, który znajduje swoje zastosowanie m.in. w katalizie [1-3] oraz usuwaniu różnorodnych zanieczyszczeń z wody [4-6]. Pomimo otrzymania tego materiału po raz pierwszy w 1999 r. [7,8], dotychczas niewielu badaczy zainteresowało się zastosowaniem Cu-BTC w czujnikach kolorymetrycznych.

Prolina jest proteinogenicznym aminokwasem, który jest produkowany i magazynowany w komórkach roślin w warunkach stresów biotycznych oraz abiotycznych [9]. Jest ona odpowiedzialna za wyłapywanie reaktywnych form tlenu, a także pełni funkcję osmoprotektantu, chroniąc enzymy antyoksydacyjne [10]. Stanowi ona ważny wskaźnik podczas badania kondycji roślin, dlatego też mierzenie jej poziomu jest niezwykle cenne z punktu widzenia producentów żywności [11].

Celem przeprowadzonych badań jest analiza możliwości wykorzystania Cu-BTC w optycznym materiale sensorowym czującym na prolinę.

1. B. Venu, V. Shirisha, B. Vishali, G. Naresh, R. Kishore, I. Sreedhar, A. Venugopal, New J. Chem. 2020, 44, 5972
2. S. Hao, Y. Liu, J. Mater. Sci. 2022, 57, 1689
3. X. Jia, G. Xu, Z. Du, Y. Fu, Polyhedron 2018, 151, 515
4. M. Ş. A. Eren, H. Arslanoğlu, H. Çiftçi, J. Environ. Chem. Eng. 2020, 8 (5), 104247
5. J. Y. Lee, J. H. Choi, Mater. Res. Express 2022, 9, 095505
6. R. M. Abdelhameed, H. Abdel-Gawad, H. E. Emam, J. Environ. Chem. Eng. 2021, 9 (2), 105121
7. S. S.-Y. Chui., S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. Guy Orpen, I. D. Williams, Science 1999, 283 (5405), 1148
8. N. Shaheed, S. Javanshir, M. Esmkhani, M. G. Dekamin, M. R. Naimi-Jamal, Sci. Rep. 2021, 11, 18553
9. L. Szabados, A. Saviouré, Trends Plant Sci. 2010, 15 (2), 89
10. F. Zulfiqar, M. Ashraf, J. Plant Growth Reg. 2023, 42, 4629
11. W. Claussen, Plant Sci. 2005, 168 (1), 241

Innowacyjne dodatki do smarów plastycznych na bazie związków amidowych**Kamil Korasiak¹, Julia Woch¹, Katarzyna Szymańska², Jolanta Drabik³**¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej “Blachownia”,
ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle, kamil.korasiak@icso.lukasiewicz.gov.pl*²*Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego,
ul. M. Strzody 7, 41-100 Gliwice*³*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji
ul. Kazimierza Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom*

Smary plastyczne stanowią jedną z grup środków smarowych. Są stosowane m.in. jako smary do łożysk, panewek, wałów napędowych, rotorów silników elektrycznych i wielu innych urządzeń. Ze względu na wciąż rosnące wymagania ekologiczne, wyrażone m.in. Decyzją Komisji Europejskiej ustanawiającą kryteria oznakowania ekologicznego dla smarów [1], szczególnie istotne jest poszukiwanie nowych rozwiązań w zakresie opracowania bezpiecznych dla środowiska dodatków uszlachetniających.

Obszarem działania dodatku w typowym układzie tribologicznym jest tzw. warstwa graniczna, stanowiąca cienki (1-100 nm) film pokrywający trące elementy (tribofilm), który składa się z zaadsorbowanych substancji chemicznych. Odpowiedni dobór dodatków, obejmuje poszukiwanie substancji zdolnych do adsorpcji w warstwie granicznej, o właściwościach funkcjonalnych, istotnych dla smaru oraz możliwie bezpiecznych dla środowiska.

Jednymi z najdłużej i wciąż powszechnie stosowanych dodatków do środków smarowych są związki z grupy alkiloditiofosforanów cynku (ZDDP). Związki te, wprowadzone do smaru, wykazują korzystne właściwości przeciwzużyciowe, przeciwzatarciowe i przeciwutleniające [2]. Niestety substancje te wykazują szkodliwość dla zdrowia oraz są źródłem emisji do środowiska związków cynku, siarki i fosforu. Wspomniana wyżej Decyzja Komisji Europejskiej określa między innymi, że smar certyfikowany znakiem EU Ecolabel nie może zawierać żadnych substancji niebezpiecznych które zidentyfikowano zgodnie z procedurą opisaną w art. 59 ust. 1 rozporządzenia (UE) nr 1907/2006 w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów.

Wśród substancji mogących znaleźć zastosowanie jako proekologiczne dodatki do środków smarowych, literatura wymienia m.in. kwasy karboksylowe i ich pochodne: estry i amidy. Kwasy karboksylowe i estry posiadają jednak ograniczenia: kwasy działają korozyjnie, natomiast estry są wrażliwe na hydrolizę. Amidy, które nie wspomagają korozji, a nawet mogą jej przeciwdziałać [3], przy wielokrotnie większej od estrów odporności na hydrolizę wydają się obiecującym kierunkiem rozwoju ekologicznych dodatków do środków smarowych.

W ramach projektu „Innowacyjne środki smarowe przeznaczone do stosowania w morskich elektrowniach wiatrowych”, nr 1/Ł-ITEE/CL/2022_BIO_LUB, realizowanego w konsorcjum Łukasiewicz-ITeE (Lider), Łukasiewicz-ICSO oraz Łukasiewicz-PIT, opracowano dodatek w formie drugorzędowego amidu: N-propylooktanamidu oraz określono wpływ długości łańcuchów węglowodorowych podstawników na właściwości smarne amidu. W ramach doktoratu wdrożeniowego nr DWD/5/0516/2021, realizowanego we Wspólnej Szkole Doktorów Politechniki Śląskiej, struktury amidowe przyłączono kowalencyjnie do nośnika krzemionkowego SBA-15, uzyskując dalszą poprawę właściwości tribologicznych.

1. Decyzja Komisji (UE) 2018/1702 z Dnia 8 Listopada 2018 r. ustanawiająca kryteria oznakowania ekologicznego UE dla smarów

2. Barnes, A.M.; Bartle, K.D.; Thibon, V.R.A. Tribol. Int. 2001, 34, 389–395

3. Al-Edan, A.K.; Roslam Wan Isahak, W.N.; Che Ramli, Z.A.; Al-Azzawi, W.K.; Kadhum, A.A.H.; Jabbar, H.S.; Al-Amiery, A. Heliyon 2023, 9, e14657

Manometria luminescencyjna oparta na emisji jonów Ni^{2+} - nowa klasa optycznych czujników ciśnienia

Maja Szymczak, Łukasz Marciniak

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

m.szymczak@intibs.pl

Dokładny pomiar ciśnienia odgrywa kluczową rolę zarówno w badaniach podstawowych, jak i w nowoczesnych technologiach operujących w warunkach wysokiego ciśnienia. Wśród dostępnych metod szczególnie obiecującym rozwiązaniem pozostaje manometria luminescencyjna - technika oparta na analizie zmian właściwości luminescencyjnych materiałów w odpowiedzi na przyłożone ciśnienie. Dzięki wysokiej czułości i możliwości zdalnego pomiaru w czasie rzeczywistym, luminescencyjne czujniki ciśnienia coraz częściej postrzegane są jako technologia spełniająca krytyczne wymagania stawiane współczesnym systemom detekcyjnym.

Najczęściej stosowanym indykátorem ciśnienia podczas pomiarów w komorach diamentowych jest wąskie pasmo emisyjne rubinu związane z przejściem elektronowym ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ jonów Cr^{3+} . [1] Generalnie rubin cechuje się dużą niezawodnością w warunkach laboratoryjnych, co wynika z wysokiej precyzji wyznaczania ciśnienia na podstawie pozycji spektralnej jego wąskiego pasma emisyjnego. Niemniej jednak jego stosunkowo niska czułość oraz istotna zależność pozycji pasma od temperatury ograniczają użyteczność tego materiału w środowiskach przemysłowych i dynamicznych, gdzie stabilność parametrów pomiarowych ma kluczowe znaczenie.

Ostatnimi czasy duże zainteresowanie w kontekście manometrii luminescencyjnej budzi szerokopasmowa emisja związana z przejściem elektronowym ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ jonów Cr^{3+} , która - wykorzystywana w strategii ratiometrycznej - pozwala na znaczące zwiększenie czułości detekcji ciśnienia, nawet do 120% GPa^{-1} , oraz uniezależnienie odczytów od fluktuacji temperatury. [2,3] Innymi luminoforami, które charakteryzują się szerokim pasmem emisyjnym, a nie zostały zbadane w kontekście manometrii luminescencyjnej są jony Ni^{2+} . Ich duży potencjał w monitorowaniu zmian ciśnienia wynika z zależności energii poziomu wzbudzonego ${}^3\text{T}_{2g}$ od siły pola krystalicznego, która jest modulowana poprzez zmianę odległości metal-tlen, zależną od przyłożonego ciśnienia. Mimo tej korzystnej właściwości, potencjał jonów Ni^{2+} w czujnikach ciśnienia pozostaje słabo zbadany z powodu braku systematycznych badań ich odpowiedzi luminescencyjnej na ciśnienie.

W celu wypełnienia tej luki przeprowadzono szczegółowe badania ciśnieniowo-zależnej luminescencji jonów Ni^{2+} w grupie spineli. Wyniki wykazały wyraźne przesunięcie szerokiego pasma emisyjnego związanego z przejściem elektronowym ${}^3\text{T}_{2g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}$, rzędu $\sim 10 \text{ nm GPa}^{-1}$. Obserwowane zmiany umożliwiły zaprojektowanie czujników ciśnienia działających w trybie ratiometrycznym, w którym odczyt oparty jest na stosunku intensywności szerokiego pasma emisyjnego integrowanego w dwóch wybranych zakresach spektralnych. Uzyskane wyniki potwierdzają, że jony Ni^{2+} stanowią niezwykle perspektywiczną platformę do opracowywania nowej generacji luminescencyjnych czujników ciśnienia o wysokiej czułości i odporności na fluktuacje temperatury.

Podziękowanie: Badania finansowane ze środków przyznanych przez **Narodowe Centrum Nauki (NCN)** w ramach projektu **PRELUDIUM** nr **2023/49/N/ST5/01020**.

1. A.D. Chijioke; W. J. Nellis; A. Soldatov; I.F. Silvera, J. Appl. Phys. 2005, 98, 11, 114905
2. M. Szymczak, J. Jaśkielewicz, M. Runowski, J. Xue, S. Mahlik, L. Marciniak, Adv. Funct. Mater. 2024, 34, 22, 2314068
3. M. Szymczak, M. Runowski, M.G. Brik, L. Marciniak, Chem Eng J, 2023, 466, 143130



Modyfikacja materiałów węgiel-Co₃O₄ fosforem z użyciem plazmy niskotemperaturowej dla poprawy aktywności anodowego wydzielania tlenu

Julia Wieczorek, Magdalena Lofek, Paweł Stelmachowski

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Kraków. pawel.stelmachowski@uj.edu.pl

Reakcja anodowego wydzielania tlenu (OER, ang. oxygen evolution reaction) ogranicza szybkość elektrolizy wody, kluczowej dla produkcji wodoru. Elektrolizery z membraną anionoprzewodzącą (AEM) łączą zalety systemów PEM i alkalicznych, jednak wymagają tanich i stabilnych elektrokatalizatorów. Tlenki kobaltu, osadzone na nośnikach węglowych, cechują się wysoką stabilnością w warunkach alkalicznych. Aby poprawić ich aktywność i kompatybilność z warstwą dyfuzyjną, stosuje się modyfikacje nośnika (np. utlenianie) oraz fazy aktywnej (np. fosforyzację). Niskotemperaturowa plazma umożliwia zarówno przygotowanie nośnika, jak i modyfikację gotowych katalizatorów. Zastosowanie plazmy tlenowej przed lub po depozycji fazy aktywnej prowadzi do poprawy dyspersji i znaczącego wzrostu aktywności OER – szczególnie w przypadku materiałów z dobrze zdyspergowanym kobaltem.

Celem niniejszej pracy było opracowanie oraz szczegółowa charakterystyka materiałów kompozytowych na bazie kobaltu i węgla, modyfikowanych fosforem, przeznaczonych do zastosowania jako elektrokatalizatory reakcji anodowego wydzielania tlenu. Postawiona hipoteza badawcza zakładała, że fosforyzacja fazy kobaltowej przyczyni się do zwiększenia jej aktywności katalitycznej poprzez modyfikację struktury elektronowej i poprawę przewodnictwa elektronowego, co w konsekwencji powinno usprawnić transport ładunku podczas przebiegu reakcji OER. Dodatkowo założono, że zastosowanie niskotemperaturowej plazmy jako narzędzia modyfikacji umożliwi efektywną fosforyzację kompozytów kobaltowo-węglowych bez konieczności stosowania wysokich temperatur charakterystycznych dla tradycyjnych metod termicznych. Proponowane podejście nie zostało dotychczas opisane w literaturze naukowej.

Plazma niskotemperaturowa została wykorzystana zarówno do wstępnego utlenienia powierzchni nośnika, plazma tlenowa, jak i do funkcjonalizacji fosforem. Materiały kompozytowe otrzymano metodą strącania-depozycji ze starzeniem hydrotermalnym. Funkcjonalizację fosforem przeprowadzono dla zestawu różnych parametrów plazmy (czas, moc, ciśnienie) stosując argon jako gaz ulegający jonizacji oraz NaH₂PO₂·H₂O jako źródło fosforu. Otrzymane próbki scharakteryzowano pod względem składu pierwiastkowego powierzchni metodą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X (XPS), morfologii, przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), oraz struktury, przy użyciu spektroskopii Ramanowskiej. Kompleksowe badania elektrochemiczne materiałów przeprowadzono w układzie 3-elektrodowym z elektrodą wirującą jako elektrodą pracującą (RDE, ang. rotating disc electrode). Elektroda RDE została pokryta filmem na bazie Nafionu zawierającym badane elektrokatalizatory.

Uzyskane wyniki jednoznacznie potwierdzają skuteczne wprowadzenie fosforu do struktury materiałów, głównie w formie tlenkowej, przy czym obecność fazy kobaltowej sprzyja zwiększonej zawartości fosforu w kompozycie. W przypadku materiałów opartych na nośniku uprzednio utlenionym z wykorzystaniem plazmy, najwyraźniejszy wzrost aktywności elektrokatalitycznej zaobserwowano po fosforyzacji prowadzonej w łagodnych warunkach (30 s, 30 W, 0,2 mbar). Z kolei dla materiałów opartych na niemodyfikowanych nanopłatkach grafenowych, największą poprawę aktywności w reakcji wydzielania tlenu uzyskano przy zastosowaniu najbardziej intensywnych warunków modyfikacji plazmowej (10 min, 100 W, 0,2 mbar). Wyniki te potwierdzają możliwość skutecznej promocji układów kompozytowych węgiel-Co₃O₄ fosforem oraz wynikającą z tego poprawę ich właściwości elektrokatalitycznych w reakcji anodowego wydzielania tlenu.

Podziękowanie: Prezentowane badania stanowią część projektu badawczego OPUS nr 2020/37/B/ST5/01876 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Heliceny w konstrukcji chiralnych kubitów molekularnych

Magdalena Zakrocka^{a,b}, Michał Magott^a, Paweł Pakulski^a,
Dominik Dzierżek^a, Marcin Sarewicz^c, Dawid Pinkowicz^a

^aWydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Gronostajowa 2, Kraków, 30-387, Polska

^bSzkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński,
Gronostajowa 2, Kraków, 30-387, Polska

^cWydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego,
Gronostajowa 7, 30-387 Kraków, Polska

magdalena.zakrocka@doctoral.uj.edu

Projektowanie molekularnych materiałów funkcjonalnych łączących chiralność, aktywność optyczną i magnetyzm stanowi istotne wyzwanie w chemii materiałowej. W tym kontekście heliceny, dzięki swojej spiralnej strukturze, silnej aktywności optycznej oraz łatwej redukcji do stabilnych rodników, mają szansę stać się kluczowymi komponentami w technologiach kwantowych^[1]. Rodniki helicenowe, w których niesparowany elektron zdelokalizowany jest wzdłuż helikalnego układu sprzężonych pierścieni sześć- lub pięcioczłonowych, umożliwiają „skrzyżowanie” efektów optycznych z magnetyzmem. Z kolei heliceny modyfikowane grupami dioksotiadiazolowymi, wykazują wyjątkowe właściwości redokso- oraz stabilność formy rodnikowej względem tlenu atmosferycznego, co czyni je obiecującymi kandydatami do zastosowań w fotonice, elektronice molekularnej i nanotechnologii.

Niniejsza praca skupia się na syntezie helicenów, które łączą chiralność osiową z odwracalną aktywnością redoks oraz paramagnetyzmem. Zaprojektowane układy opierają się na szkieletach karbohelicenów, które wykazują unikalne właściwości optyczne, oraz zawierają grupy dioksotiadiazolowe, zapewniające aktywność redokso- i stabilność rodnikową, co prowadzi do wystąpienia paramagnetyzmu^[2].

Zsyntetyzowane związki zostały scharakteryzowane przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej na pojedynczych kryształach (SC-XRD), spektroskopii w podczerwieni (IR) oraz spektroskopii NMR (¹H i ¹³C). Kluczowym aspektem badań była ocena właściwości elektrochemicznych tych związków, przeprowadzona za pomocą cyklicznej voltamperometrii (CV) w celu zbadania ich aktywności redokso-owej. Ponadto, zastosowanie tradycyjnej i impulsowej spektroskopii rezonansu paramagnetycznego (EPR) potwierdziło możliwość koherentnej kontroli stanu spinowego otrzymanych rodników helicenowych za pomocą mikrofal oraz ich potencjał dla technologii kwantowych.

Podziękowanie: Niniejsza praca jest finansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu Opus nr 2020/37/B/ST5/02735

Literatura:

1. J. Hrbac, V. Pavelka, J. Crassous, et al. *Electrochem commun.* 2020, 113.
2. Y. Nakai, T. Mori, Y. Inoue. *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116 (27), 7372



Jedno i dwufotonowe właściwości chiralnych nanoklastrów złota oraz srebra

Karolina Sulowska^{a)}, Ania Pniakowska^{a)}, Agata Hajda^{a)}, Rweetuparna Guha^{b)},
Maciej Lipok^{a)}, Stacy Copp^{b)}, Joanna Olesiak-Bańska^{a)}

a) Institute of Advanced Materials, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland

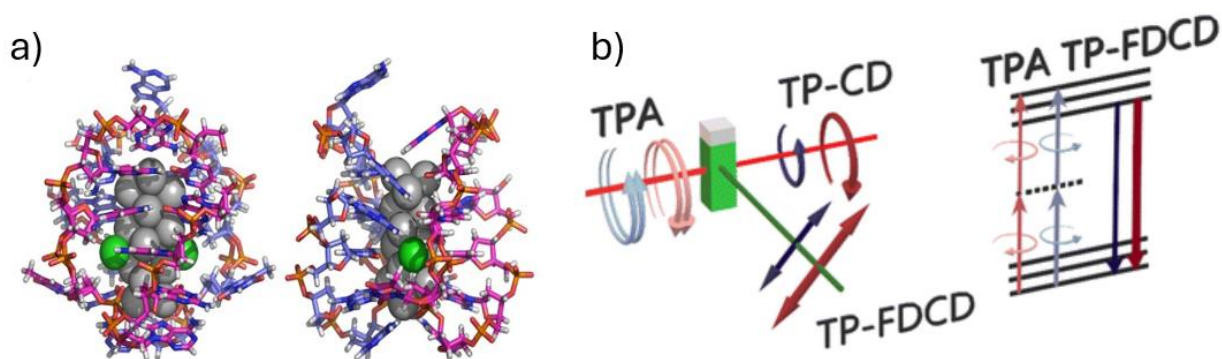
b) Department of Materials Science and Engineering, University of California-Irvine, USA

karolina.sulowska@pwr.edu.pl

Chiralne nanomateriały, a w szczególności nanoklasy metali szlachetnych, wzbudzają rosnące zainteresowanie ze względu na ich unikalne właściwości optyczne i potencjalne zastosowania w chiralnym rozpoznawaniu, bioobrazowaniu i optoelektronice. W niniejszej pracy przedstawiamy wyniki badań nad dwufotonowymi chiralnymi właściwościami nanoklastrów złota i srebra stabilizowanych nićmi DNA (DNA-AgNCs) oraz ligandami: 6-aza-2-tiotymina i arginina (ATT-Arg). Zbadano dichroizm kołowy (CD) i kołowo spolaryzowaną luminescencję (CPL) dla wzbudzenia jedno- i dwu-fotonowego w tych strukturach.

Badania nad nanoklastami złota z ATT i Arg, tworzącymi enancjomery, wykazały silne efekty chiroptyczne. Zaobserwowano 245-krotne wzmocnienie CD w reżimie dwufotonowym, co wskazuje na znaczną poprawę w porównaniu z reżimem jednofotonowym. Dla klastrów (DNA-AgNCs) wykazano silny dwufotonowy sygnał CD, przewyższający jednofotonowy, oraz obecność CPL.

Wyniki te podkreślają potencjał nanoklastrów metali szlachetnych jako obiecujących materiałów do zastosowań w bioobrazowaniu, chiralnym rozpoznawaniu i optoelektronice. Połączenie wysokiej wydajności luminescencji, silnych właściwości nieliniowych i kontrolowanej chiralności czyni te nanoklasy szczególnie atrakcyjnymi nanostrukturami.



Rys. 1. a) Struktura badanego nanoklastra (DNA)₂[Ag₁₆Cl₂]⁸⁺ [5]. b) Schemat dwufotonowego (TP) dichroizmu kołowego (CD) oraz dichroizmu kołowego wykrywanego fluorescencyjnie (FD CD).

Podziękowanie: Badania zostały wsparta przez projekt SONATA BIS 9 z Narodowego Centrum Nauki (2019/34/E/ST5/00276).

1. Lipok, M. et al. Circularly Polarized Luminescence from Atomically Precise Gold Nanoclusters Helically Assembled by Liquid-Crystal Template. *Adv. Mater.* 2022, 34, 2201984.
2. Pniakowska, A. et al. Strong fluorescence-detected two-photon circular dichroism of chiral gold nanoclusters. *Nat. Commun.* 2023, 15, 8597.
3. Guha, R. et al. Nucleic Acid-Templated Metal Nanoclusters; CRC Press: Boca Raton, 2013; p. 52.
4. Hajda, A. et al. Two-photon absorption of atomically-precise DNA-stabilized silver nanoclusters with various molecular composition. *Chem. Sci.* 2024, 16, 1737–1745.
5. González-Rosell, A. et al. Chloride Ligands on DNA-Stabilized Silver Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 10721–10729.

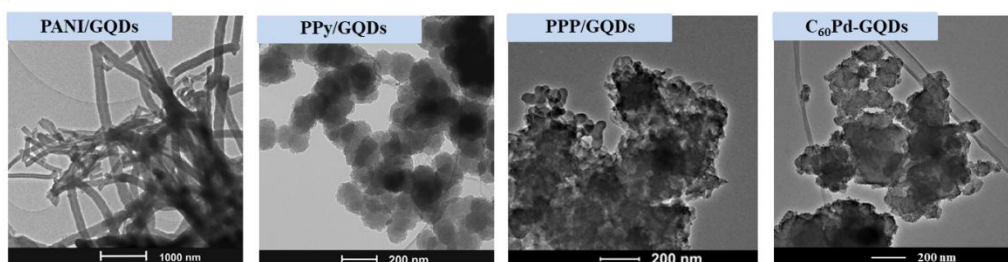
Grafenowe kropki kwantowe w kompozytach z polimerami przewodzącymi: nowy wymiar funkcjonalnych materiałów

Joanna Breczko, Patrycja Wilczewska, Monika Wysocka-Żołopa, Krzysztof Winkler

Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok. j.luszczyn@uwb.edu.pl

Grafenowe kropki kwantowe (GQDs) to wyjątkowe nanomateriały węglowe wyróżniające się na tle innych struktur swoją budową i właściwościami. Ich płaska struktura, będąca fragmentem heksagonalnej sieci atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 , przypomina grafen (GR). Obecność tlenowych grup funkcyjnych na krawędziach zbliża ich strukturę do tlenku grafenu (GO), natomiast ich nanometrowe rozmiary przywodzą na myśl fulereny. Wielkość GQDs ma kluczowe znaczenie dla rozkładu elektronów w strukturze, co bezpośrednio wpływa na ich właściwości optyczne i optoelektroniczne. Z kolei ilość oraz rodzaj grup tlenowych decydują o dyspersyjności GQDs w rozpuszczalnikach polarnych, co jest niezwykle istotne w syntezie jednorodnych materiałów kompozytowych.

Celem prezentowanych badań było otrzymanie i scharakteryzowanie kompozytów GQDs z różnymi polimerami przewodzącymi, mających zastosowanie jako nowe materiały funkcjonalne. Syntezy chemiczne prowadzono zgodnie z wybranymi procedurami optymalizując kluczowe parametry reakcji. Badania spektroskopowe potwierdziły kowalencyjny lub niekowalencyjny charakter połączeń między komponentami oraz dowiodły zmian we właściwościach optoelektronicznych otrzymanych układów wynikających z wprowadzenia GQDs. Z kolei pomiary mikroskopowe dostarczyły informacji o budowie strukturalnej oraz formie morfologicznej zsyntezowanych kompozytów. Na Rys. 1 zestawiono obrazy wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym (TEM) dla struktur kompozytowych łączących GQDs z polianiliną (PANI) [1], polipirolem (PPy) [2], poli(*p*-fenylenem) (PPP) oraz polimerem C_{60} -Pd. Wyniki te wykazały zróżnicowaną morfologię uzyskanych kompozytów, na którą wpłynął zarówno rodzaj zastosowanego polimeru, jak i warunki prowadzonej syntezy.



Rys. 1. Zdjęcia TEM połączeń GQDs z różnymi polimerami przewodzącymi.

Dalsze analizy fizykochemiczne, obejmujące między innymi badania termogravimetryczne, elektrochemiczne oraz teksturalne, pozwoliły potwierdzić duży potencjał otrzymanych kompozytów typu GQDs/polimer przewodzący w obszarze magazynowania i przetwarzania energii.

Literatura:

1. J. Breczko, *Electrochim. Acta*. 2021, 388, 138614.
2. P. Wilczewska, *J. Electroanal. Chem.* 2022, 923, 116767.

Drukowana precyzja: innowacyjne fotosensybilizatory w druku 3D nanokompozytów o wysokim potencjale aplikacyjnym

Magdalena Jankowska¹, Anna-Chachaj-Brekiesz², Mariusz Galek³, Joanna Ortyl^{1,3,4}

¹Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków;

²Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków; ³Photo HiTech sp. z o.o., Park Life Science, ul. M. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków; ⁴Photo4Chem ul. Lea 114, 30-133 Kraków
magdajankowska11@gmail.com

Fotoindukowana polimeryzacja zyskuje coraz większą popularność jako przyjazna dla środowiska i bezpieczna metoda wytwarzania polimerowych powłok ochronnych na różnych powierzchniach. Podstawową zaletą fotopolimeryzacji w stosunku do innymi metod przygotowywania powłok polimerowych jest jej szybkość. Obecnie techniki fotopolimeryzacji znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle mikroelektronicznym, w stereolitografii (do tworzenia trójwymiarowych modeli stosowanych w szybkim prototypowaniu), w medycynie (do otrzymywania hydrożeli polimerowych stosowanych do gojenia się ran), w stomatologii (do wykonywania wypełnień fotoutwardzalnych).

Druk 3D-VAT jest metodą wytwarzania addytywnego, która uważana jest za jedną z najbardziej zaawansowanych metod wytwarzania materiałów. Jest to głównie spowodowane brakiem konieczności stosowania form i mechanicznej obróbki otrzymanych przedmiotów. Techniki druku 3D oparte na fotopolimeryzacji, takie jak stereolitografia (SLA) czy cyfrowa obróbka świetlna (DLP), przyciągają obecnie wiele uwagi ze względu na ich wszechstronność i możliwość dostosowania do potrzeb użytkownika. Charakteryzują się one wieloma zaletami, do których można zaliczyć m.in.: wytwarzanie materiałów o ściśle określonej geometrii i wysokiej rozdzielczości optycznej, przy jednoczesnym zachowaniu rozsądnych szybkości narastania materiału.

Materiały kompozytowe to klasa materiałów wielofunkcyjnych, które cieszą się ogromną popularnością ze względu na swoje korzystne właściwości. Na szczególną uwagę zasługują materiały nanokompozytowe, w których dodatek nanonapełniacza zmienia końcowe właściwości wyrobu, np.: poprawia jego właściwości termomechaniczne, zwiększa odporność cieplną, zapewnia właściwości przewodzące. Końcowe właściwości zależą od doboru odpowiedniego nanonapełniacza, wśród których szeroko stosowanymi dodatkami są nanorurki węglowe, krzemionka, tlenki glinu, włókna naturalne i polimerowe.

Niniejsza praca dotyczy wykorzystania nowych wysokowydajnych pochodnych pentafluorostilbenu do roli fotosensybilizatorów soli difenylojodoniowej IOD do inicjowania fotopolimeryzacji rodnikowej, kationowej oraz hybrydowej w świetle UV-Vis. Następnie zbadano możliwość wykorzystania dwuskładnikowych systemów inicjujących na bazie perfluorowanych stilbenów w druku 3D w technologii DLP do otrzymywania nanokompozytów polimerowych. Na podstawie szeregu badań wyselekcjonowano najbardziej efektywny układ inicjujący, który w dalszym etapie badań został wykorzystany do badań aplikacyjnych związanych z drukiem 3D.

Podziękowanie: Prace badawcze były realizowane w ramach projektu PRELUDIUM „Synteza nowych wysokowydajnych systemów fotoinicjujących do otrzymywania drukowanych w technologii DLP trójwymiarowych polimerowych struktur aerożelowych” nr umowy 2024/53/N/ST5/03337 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

1. Polym. Chem., 2023, 14, 2088-2106

2. Mater. Adv., 2024, 5, 788-805.



Od światła do funkcjonalności: fotoutwardzalne żywice nowej generacji do zastosowań w druku 3D metodą DLP

Magdalena Jankowska¹, Filip Petko^{1,2}, Dominika Krok-Janiszewska¹,
Agnieszka Sysło¹, Aleksandra Stec¹, Julia Stanisł¹, Emilia Ferenc¹, Karolina Kuczyńska¹,
Paweł Niezgoda^{1,3}, Joanna Ortyl^{1,2,3}

¹Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155

Kraków; ²Photo HiTech sp. z o.o., Park Life Science, ul. M. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków;

³Photo4Chem ul. Lea 114, 30-133 Kraków

magdajankowska11@gmail.com

Fotopolimeryzacja pełni niezwykle istotną rolę w wielu gałęziach przemysłu zarówno chemicznego, jak i medycznego. Wynika to z szeregu zalet tego procesu, które można podzielić na kilka aspektów, a mianowicie środowiskowy, społeczny i ekonomiczny. Aspekt ekonomiczny to przede wszystkim wymagania dotyczące czasu i pieniędzy. Proces fotopolimeryzacji idealnie odpowiada tym wymaganiom, gdyż czas utwardzania jednej warstwy jest bardzo krótki (trwa kilka sekund), natomiast aparatura stosowana do otrzymywania obiektów trójwymiarowych w technologiach inicjowanych światłem jest niskobudżetowa. Proces fotopolimeryzacji ma również tę zaletę, że może być prowadzony w temperaturze pokojowej i nie ma potrzeby dostarczania ciepła do układu reakcyjnego. Obecnie coraz większą uwagę zwraca się na zasady zielonej chemii i ochronę środowiska. Proces fotopolimeryzacji jest proekologiczny, gdyż podczas sieciowania do środowiska nie są emitowane szkodliwe substancje, proces jest bezrozpuszczalnikowy. Wszystkie te zalety wpływają na szeroki zakres aplikacyjny procesu. Znajduje on zastosowanie na przykład: w motoryzacji do otrzymywania powłok ochronnych, w stomatologii do utwardzania wypełnień dentystycznych, w inżynierii tkankowej oraz, coraz częściej, w inicjowanym światłem druku 3D do otrzymywania fotoutwardzalnych nanokompozytów polimerowych.

Druk 3D oparty na technologii cyfrowego przetwarzania światła (DLP, Digital Light Processing) zyskał w ostatnich latach na znaczeniu jako precyzyjna metoda wytwarzania struktur polimerowych o wysokiej rozdzielczości i złożonej geometrii. Kluczowym elementem determinującym jakość i funkcjonalność wytwarzanych obiektów są właściwości stosowanych żywic fotoutwardzalnych. Technologie przyrostowe wykorzystujące procesy fotopolimeryzacji zyskują obecnie rosnące zainteresowanie dzięki swojej elastyczności technologicznej oraz możliwości precyzyjnego dostosowania parametrów procesu i materiałów do indywidualnych wymagań aplikacyjnych. Do ich najważniejszych zalet należy zaliczyć zdolność do wytwarzania obiektów o skomplikowanej, zdefiniowanej geometrii, przy zachowaniu bardzo wysokiej rozdzielczości odwzorowania detali oraz stosunkowo krótkim czasie wytwarzania warstw.

Celem niniejszej pracy była synteza i kompleksowa charakterystyka nowej generacji żywic fotopolimerowych zaprojektowanych specjalnie pod kątem wymagań technologii DLP, uwzględniających zarówno aspekty reologiczne, fotochemiczne, jak i mechaniczne. Wprowadzenie opracowanych żywic do druku 3D metodą DLP przyczynia się do poszerzenia możliwości tej technologii w kierunku bardziej zaawansowanych, funkcjonalnych aplikacji przemysłowych i biomedycznych. Praca stanowi również punkt wyjścia do dalszych badań nad biogodnością, modyfikacjami powierzchniowymi oraz hybrydyzacją żywic z innymi technologiami addytywnymi.

Podziękowanie: Prace badawcze były realizowane w ramach projektu Studenckie Koła Naukowe Tworzą Innowacje nr umowy SKN/SP/630040/2025 finansowanego ze środków Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

1. M. Topa, E. Hola, M. Galek, F. Petko, M. Pilch, R. Popielarz, F. Morlet-Savary, B. Graff, J. Laleveé and J. Ortyl, Polym. Chem., 2020, 11, 5261–5278.

2. W. Tomal, D. Krok, A. Chachaj-Brekiesz, P. Lepcio and J. Ortyl, Addit. Manuf., 2021, 48, 102447



Tiofenowe pochodne acetyleny pod lupą: synteza oraz badania właściwości fizykochemicznych

Paweł Kalarus, Agata Szlapa-Kula, Michał Filapek, Sławomir Kula

Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytut Chemii

pawel.kalarus@us.edu.pl

Związki zawierające motyw tiofenowy stanowią istotną klasę materiałów funkcjonalnych ze względu na ich szerokie zastosowanie w elektronice organicznej, m.in. w OLED-ach[1-3], ogniwach fotowoltaicznych[1,3-4], barwnikach[4] czy sensorach chemicznych[2]. Ich atrakcyjne właściwości fizykochemiczne, takie jak: wysoka stabilność termiczna[4], elektrochromizm[1], dobra przewodność[1-2,4] oraz zdolność do reakcji polimeryzacji[1-2], czynią je szczególnie interesującymi z punktu widzenia projektowania nowoczesnych materiałów przewodzących[2]. Dodatkowe wprowadzenie wiązania potrójnego do struktury umożliwia usztywnienie[2] oraz zwiększenie planarności cząsteczki[2], co sprzyja efektywniejszemu transportowi ładunku. Pomimo licznych doniesień o właściwościach tiofenu, wpływ podstawników tego typu na właściwości fizykochemiczne pochodnych acetyleny pozostaje słabo poznany.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie, oczyszczenie oraz przeprowadzenie szczegółowej charakterystyki fizykochemicznej i elektrochemicznej sześciu pochodnych acetyleny zawierających podstawniki z motywem tiofenowym. Złożone związki zsyntezowano wykorzystując reakcje sprzęgania Sonogashiry. Struktury oczyszczonych pochodnych potwierdzono za pomocą spektroskopii NMR. Następnie zbadano ich właściwości termiczne (stabilność termiczna), optyczne (właściwości absorpcyjne i emisyjne), elektrochemiczne (cykliczna voltamperometria) oraz spektroelektrochemiczne. Uzyskane dane eksperymentalne porównano z wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT). Umożliwiło to określenie wpływu budowy podstawników tiofenowych na właściwości fizykochemiczne finalnych pochodnych acetyleny. Przeprowadzona analiza pozwoliła wytypować najbardziej obiecujące związki oraz wskazać kierunki dalszych badań.

Podziękowanie: Niniejsza praca została dofinansowana w ramach projektu „J.USt transition – Potencjał Uniwersytetu Śląskiego podstawą Sprawiedliwej Transformacji regionu”.

1. S. Kula, Synth. Met. 2019, 247, 202-211
2. S. Krompiec, Synth. Met. 2013, 165, 7-16
3. S. Krompiec, Mol. 2015, 20, 4565-4593
4. D. B. Paixão, J. Mol. Struct. 2025, 1321, 139899

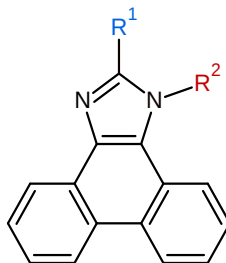
Czy modyfikacja struktury pochodnych fenantro[9,10-d]imidazolu może prowadzić do otrzymania wydajnych materiałów funkcjonalnych?

Agnieszka Krawiec, Sławomir Kula, Michał Filapek

Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytut Chemii, Szkolna 9, 40-300 Katowice

agnieszka.krawiec@us.edu.pl

Pochodne imidazolu cieszą się w literaturze zainteresowaniem od wielu lat. Dokonanie przeglądu literaturowego, który podsumowałby badania dotyczące tego typu związków byłoby bardzo ciężkim zadaniem. Podobna kwestia dotyczy precyzyjnego zdefiniowania obszarów badawczych, w których analizowano pochodne imidazolu. Szczególnie interesującym przykładem tych związków są pochodne fenantro[9,10-d]imidazolu (Rys. 1) [1-2]. Ich atrakcyjność w dużej mierze wynika z właściwości fizykochemicznych, które determinują możliwość zastosowania omawianych związków. Dobra rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, wysoka stabilność termiczna, doskonała zdolność transportu elektronów, bardzo dobre właściwości optyczne oraz elektroluminescencyjne sprawiają, że pochodne fenantro[9,10-d]imidazolu badane są w kontekście zastosowania w nowoczesnych urządzeniach elektroluminescencyjnych. W przypadku ogniw elektrochemicznych emitujących światło (LEC) oraz organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) omawiane związki badane są jako emiterzy światła. Co więcej, synteza pochodnych fenantro[9,10-d]imidazolu jest niezwykle korzystna pod względem ekonomicznym oraz praktycznym. Odpowiedni dobór substratów zapewnia nam możliwość wprowadzania zróżnicowanych strukturalnie podstawników, dzięki którym możemy jeszcze lepiej modyfikować właściwości fizykochemiczne dyskutowanych cząsteczek.



Rys. 1. Struktura pochodnych fenantro[9,10-d]imidazolu

Celem pracy była synteza nowych, dotychczas nieopisanych w literaturze, pochodnych fenantro[9,10-d]imidazolu, które mogą znaleźć zastosowanie jako organiczne emiterzy światła. Założone związki otrzymano w prostej reakcji kondensacji odpowiedniego aldehydu, diketonu oraz aminy. Następnie przeprowadzono badania właściwości termicznych, optycznych oraz elektrochemicznych. Na podstawie otrzymanych wyników badań dokonano oceny w jaki sposób struktura podstawnika wpływa na zmianę właściwości fizykochemicznych finalnego związku. Dzięki temu wyselekcjonowano najlepsze pochodne do dalszych badań aplikacyjnych.

Podziękowanie: Praca została dofinansowana w ramach zadania 6.5 projektu „jUŚt transition – Potencjał Uniwersytetu Śląskiego podstawą Sprawiedliwej Transformacji regionu” na finansowanie badań w Szkole Doktorskiej.

1. A. Szłapa-Kula, S. Kula, Progress on Phenanthroimidazole Derivatives for Light-Emitting Electrochemical Cells: An Overview. *Energies*, 2023, 16, 5194.
2. J. Tagare, S. Vaidyanathan, Recent development of phenanthroimidazolebased fluorophores for blue organic light-emitting diodes (OLEDs): an overview, *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6, 10138-10173.

Fotochemiczne trójwymiarowe (3D) drukowanie stałych elektrolitów polimerowych z wykorzystaniem procesów fotopolimeryzacji: nowe materiały i zastosowania

Dominika Krok-Janiszewska¹, Andrzej Świeży^{1,2}, Filip Petko^{1,2}, Joanna Ortyl^{1,2,3}

¹Cracow Univeristy of Technology, Warszawska 24, 31-155 Kraków, Poland

²Photo HiTech Ltd., Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków, Poland

³Photo4Chem Ltd., Lea 114, 30-155 Kraków, Poland

dominika.krok11@interia.pl

Procesy polimeryzacji indukowanej światłem zyskują coraz większe znaczenie w przemyśle chemicznym, znajdując zastosowanie w różnych dziedzinach nauki i technologii. Pojawienie się bezpiecznych źródeł światła, takich jak diody UV-LED i Vis-LED, jeszcze bardziej rozszerzyło zastosowanie tych procesów na obszary takie jak medycyna i stomatologia. Fotopolimeryzacja, oparta na mechanizmach fotochemicznych, oferuje liczne zalety, w tym wysoką szybkość reakcji, eliminację przetwarzania w wysokiej temperaturze, niskie wymagania energetyczne i brak rozpuszczalników.

Fotoinicjatory i systemy fotoinicjujące odgrywają kluczową rolę w tych reakcjach, służąc jako podstawowe składniki napędzające proces polimeryzacji. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie przeprowadzaniem polimeryzacji w cieczach jonowych (IL), głównie ze względu na zapotrzebowanie na przyjazne dla środowiska alternatywy dla lotnych rozpuszczalników organicznych¹. Badania wskazują jednak, że zalety cieczy jonowych wykraczają poza kwestie zrównoważonego rozwoju. IL mogą pełnić wielofunkcyjną rolę plastifikatorów, stabilizatorów lub modyfikatorów. Termiczna polimeryzacja monomerów w mediach IL może również prowadzić do powstania polimerowych elektrolitów żelowych, umożliwiając rozwój kompozytowych materiałów przewodzących².

Niniejsze badanie koncentrowało się na opracowaniu przewodzących elektrolitów polimerowych w stanie stałym zawierających cieczę jonową. Przeprowadzono analizy spektroskopowe zarówno nieutwardzonych preparatów, jak i końcowych materiałów polimerowych. Dokładnie zbadano przewodnictwo elektryczne zsyntetyzowanych elektrolitów. Badania były motywowane praktycznym potencjałem fotopolimeryzacji w środowisku cieczy jonowych. Wykazano, że przygotowane układy żywiczne dobrze nadają się do produkcji materiałów przewodzących. Co ważne, wydajność otrzymanych materiałów jest wysoce zależna od konkretnej cieczy jonowej, fotoinicjatora i zastosowanego monomeru. Składniki te wspólnie wpływają zarówno na właściwości elektryczne, jak i mechaniczne końcowych materiałów, określając w ten sposób ich przydatność do różnych zastosowań.

Podziękowanie: Badania zostały zrealizowane w ramach programu Ministerstwa Edukacji i Nauki „Perły Nauki”, numer projektu PN/01/0042/2022.

1. Barth, M. Buback, G. Schmidt-Naake and I. Woecht, *Polymer (Guildf)*, 2009, **50**, 5708–5712.

2.M. A. B. H. Susan, T. Kaneko, A. Noda and M. Watanabe, *J Am Chem Soc*, 2005, **127**, 4976–4983.

Pochodne fenantro[9,10-d]imidazolu jako emitery do ogniw elektrochemicznych emitujących światło (LEC) – ciekawostka naukowa czy przyszłość?

Sławomir Kula, Agnieszka Krawiec, Agata Szlapa-Kula, Michał Filapek

Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytut Chemii

slawomir.kula@us.edu.pl

Poprzez wybór energooszczędnych urządzeń elektronicznych oraz systemów oświetleniowych możemy w znaczny sposób zredukować zużycie energii elektrycznej oraz przyczynić się do ochrony środowiska. Wraz z rozwojem technologii oraz organicznej elektroniki oferowane urządzenia stają się coraz lepsze oraz bardziej ekonomiczne. Podobnie jest w przypadku systemów oświetleniowych. W ostatnich latach na rynek wielu krajów trafiły urządzenia oparte na organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED). Dzięki temu z łatwością możemy kupić wyświetlacze, monitory lub telewizory o bardzo dużym zakresie oraz czystości kolorów, szerszym kącie widzenia, wyższym współczynniku kontrastu oraz bardzo dużej szybkości reakcji [1]. Niezwykle interesującą alternatywą dla OLED są emitujące światło ogniwa elektrochemiczne (LEC) [2-3]. Przede wszystkim wynika to z ich bardzo prostej architektury oraz możliwości wykorzystania stabilnych na powietrzu elektrod, co w znacznym stopniu obniża koszty produkcji [2-3]. Ponadto w ostatnich latach parametry LEC uległy znacznej poprawie. Jednakże do ich dalszego rozwoju niezbędny jest postęp w badaniach emiterów światła. Na przestrzeni minionych lat uwaga badaczy koncentrowała się na zastosowaniu w warstwie aktywnej LEC sprzężonych polimerów lub kompleksów metali przejściowych [2]. Obecnie coraz częściej badane są w tej roli organiczne związki małowartościowe [2-3]. Przykładem związków tego typu które cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem są pochodne fenantro[9,10-d]imidazolu [2-3].

W związku z powyższym nadrzędnym celem pracy było zaprojektowanie, otrzymanie oraz szczegółowe zbadanie nowych związków organicznych z grupy pochodnych fenantro[9,10-d]imidazolu, które będą mogły pełnić rolę wydajnych oraz stabilnych emiterów w ogniwach elektrochemicznych emitujących światło. Zaplanowane związki otrzymano na drodze kondensacji oraz alkilowania. Budowę chemiczną otrzymanych pochodnych potwierdzono za pomocą metod spektroskopowych NMR. Następnie, zsyntezowane związki zostały poddane szczegółowym badaniom fizykochemicznym (termicznym, elektrochemicznym oraz optycznym). Umożliwiło to selekcję oraz wytypowanie najlepszych związków do dalszych badań aplikacyjnych. Co więcej, przeprowadzone badania pozwoliły na wyznaczenie zależności pomiędzy budową rozważanych pochodnych, a ich właściwościami fizykochemicznymi. Dzięki temu możliwa była odpowiedź na pytanie czy pochodne fenantro[9,10-d]imidazolu spełniają wymagania ogniw elektrochemicznych emitujących światło. Ponadto realizacja niniejszych badań umożliwiła dostarczenie większej ilości informacji dotyczących tego czy zastosowanie małych organicznych cząsteczek jako emiterów do LEC to perspektywiczny kierunek badań.

Literatura:

1. J.Y. Woo, M. Park, S. Jeong, Y. Kim, B. Kim, T. Lee, T. Han, Adv. Mater. 2023, 35, 2207454.
2. S. Kanagaraj, A. Puthanveedu, Y. Choe, Adv. Funct. Mater. 2020, 30, 1907126.
3. A. Szlapa-Kula, S. Kula, Energies. 2023, 16, 5194.



Spontaniczne tworzenie się struktur fonicznych w mieszaninach polimerów PS i PMMA

Dawid Mazur, Konrad Cyprych

Politechnika Wrocławska

mazurdawidmd@gmail.com

Przeprowadzono badania nad mieszaninami PMMA i PS, domieszkowanymi barwnikami, o różnej względnej zawartości polimeru. Miało to na celu zbadanie i uzyskanie kontroli nad procesem samoorganizacji struktur fonicznych bazujących na wspomnianych polimerach. Przeprowadzona analiza struktur uzyskanych w cienkich warstwach PMMA-PS z wykorzystaniem obrazowania mikroskopowego wykazała możliwość wytwarzania struktur o równomiernym rozkładzie przestrzennym. Powstawanie struktur fonicznych zostało potwierdzone przez zaobserwowaną opalescencję. Dodanie barwnika laserowego rodaminu 6G i wzbudzenie za pomocą źródła laserowego o długości fali 532 nm spowodowało emisję akcji laserowej o zdefiniowanym charakterze. Emisję laserową zarejestrowano przy pomocy wysokorozdzielczych spektrometrów. Ponadto wykazano, że zmieniając względny skład, można w prosty sposób kontrolować badany proces. Przeprowadzone badania stanowią wyjście do dalszych badań materiałowych nad tego typu mieszaninami, które, wraz ze zmianą właściwości polimerów lub metodą przygotowania warstw, umożliwiają wytwarzanie szerokiej gamy funkcjonalnych struktur fonicznych.

1. Yan, Xibo, Julien Bernard, François Ganachaud, *Nanoprecipitation as a simple and straightforward process to create complex polymeric colloidal morphologies*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 294 (2021)



Alternatywne Systemy Fotoinicjujące Oparte na Kroplach Węglowych (CDs) Dedykowane do Otrzymywania Nanomateriałów w Technice Druku 3D VPP

Joanna Ortyl^{1,2,3}, Agnieszka Sysło¹, Kasidid Yaemsunthorn¹, Małgorzata Kowalewska¹,
Patryk Szymaszek¹, Maria Dera¹, Filip Petko^{1,2}, Małgorzata Tyszką-Czochara⁴, Wiktor Kasprzyk¹

¹*Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra
Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska*

²*Photo HiTech Sp. z o. o., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków, Polska*

³*Photo4Chem Sp. z o. o., ul. Lea 114, 30-348 Kraków, Polska*

⁴*Uniwersytet Jagielloński, Collegium Medicum, Wydział Farmaceutyczny,
ul. Medyków 9, 30-688 Kraków, Polska*

Technologia druku 3D, zwłaszcza technika VPP (Vat PhotoPolymerization), zdobywa coraz większą popularność w produkcji nanostrukturalnych materiałów o precyzyjnych właściwościach, stosowanych w elektronice, biomedycynie i inżynierii materiałowej. Kluczowym elementem procesu jest skuteczny system fotoinicjujący, który zapewnia kontrolowaną polimeryzację w warunkach wysokiej rozdzielczości. Tradycyjne fotoinicjatory często wykazują ograniczoną wrażliwość, selektywność i stabilność, co wymusza poszukiwanie nowych rozwiązań. W niniejszej pracy prezentujemy opracowanie alternatywnych systemów fotoinicjujących opartych na kroplach węglowych (carbon dots - CDs), które wykazują potencjał jako skuteczne składniki w systemach fotoinicjujących.

Kropki węglowe są nanostrukturami wykazującymi unikalne właściwości optyczne, w tym zdolność do skutecznej absorpcji światła w szerokim zakresie długości fal, wysoką stabilność chemiczną i niskie toksyczność. Zostały poddane modyfikacjom chemicznym, aby zwiększyć ich efektywność jako fotoinicjatorów w procesach polimeryzacji nanomateriałów. Przeprowadzone badania wykazały, że systemy oparte na kroplach węglowych umożliwiają precyzyjne sterowanie procesem utwardzania w technice VPP, a dostępność różnych wariantów chemicznych pozwala na dostosowanie parametrów fotoinicjacji do specyficznych zastosowań. Wyniki sugerują, że nanomateriały z zastosowaniem tych systemów mogą osiągać wysoką rozdzielczość, trwałość oraz złożoność struktur, otwierając nowe perspektywy w tworzeniu materiałów nanostrukturalnych.

Przedstawione rozwiązania mają potencjał znacząco wpłynąć na rozwój precyzyjnych technologii druku 3D, szczególnie w obszarze produkcji nanomateriałów i komponentów funkcjonalnych..

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach konkursu nr 2024/ABM/03/KPO/ nr projektu KPOD.07.07-IW.07-0125/24 pt.: "Tytuł Przedsięwzięcia: Luminescencyjne teranostyczne związki o działaniu przeciwnowotworowym, czyli połączenie terapii fotodynamicznej i diagnostyki poprzez obrazowanie w jednej cząsteczce oraz opracowanie drukowanych 3D miejscowych systemów mikroigłowych celem zapewnienia precyzyjnej zindywidualizowanej terapii onkologicznej" z Krajowego Planu Odbudowy i Zwiększania Odporności, będącego elementem Inwestycji D3.1.1 Kompleksowy rozwój badań w zakresie nauk medycznych i nauk o zdrowiu, projekt finansowany ze środków Agencji Badań Medycznych.

Kompozyty HKUST-1 z tlenkami TiO_2 oraz SiO_2 otrzymanymi metodą zol-żel

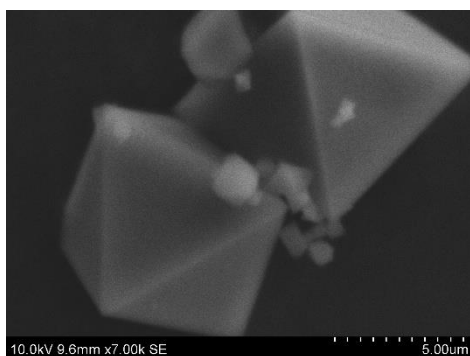
Michał Ozga¹

¹ Katedra Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej, Wydział Mechaniczny,
Politechnika Wrocławska, Smoluchowskiego 25, 50-370 Wrocław, Polska

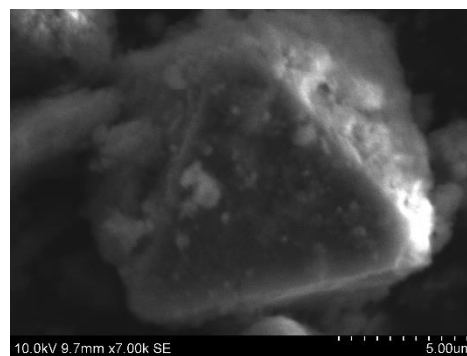
Szkielety metalo-organiczne (MOF) to krystaliczne, porowate materiały o dużej powierzchni właściwej i możliwości modyfikacji chemicznej, które wykazują duży potencjał do zastosowań w katalizie, adsorpcji oraz magazynowaniu gazów [1]. Łączenie MOF-ów z tlenkami metali i niemetalu otrzymanymi metodą zol-żel pozwala tworzyć kompozyty o nowych, synergicznych właściwościach. Wynikają one z połączenia uporządkowanej struktury i wysokiej porowatości MOF z chemiczną stabilnością oraz aktywnością powierzchniową tlenków. Właściwości takich materiałów zależą od wzajemnego rozmieszczenia i interakcji składników, a odpowiednio zaprojektowane układy mogą zachować zalety obu faz i jednocześnie zyskać dodatkowe funkcjonalności [2].

Otrzymywanie takich kompozytów z zachowaniem korzystnych właściwości komponentów stanowi jednak wyzwanie, ze względu na różnice chemiczne i strukturalne między składnikami. Celem prezentowanych badań było opracowanie metody syntezy oraz charakterystyka właściwości fizykochemicznych dwóch rodzajów kompozytów: HKUST-1/ SiO_2 i HKUST-1/ TiO_2 , w których tlenki zostały otrzymane metodą zol-żel, w kontekście ich potencjalnych zastosowań w sorpcji i katalizie.

W ramach badań przygotowano czysty HKUST-1 (rys. 1) oraz serię kompozytów HKUST-1/ SiO_2 i HKUST-1/ TiO_2 (rys. 2), które poddano szczegółowej analizie fizykochemicznej. Dyfrakcja rentgenowska (XRD) pozwoliła potwierdzić strukturę krystaliczną MOF-u i zidentyfikować skład fazowy kompozytów. Morfologię i strukturę powierzchniową oceniono przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), a właściwości teksturalne (powierzchnia właściwa, objętość i rozkład porów) określono na podstawie wyników niskotemperaturowej sorpcji azotu. Przeprowadzone badania pozwoliły również na określenie parametrów syntezy homogenicznych kompozytów HKUST-1/ SiO_2 i HKUST-1/ TiO_2 .



Rys. 1 Obraz SEM HKUST-1 otrzymanego metodą solwotermalną



Rys. 2 Obraz SEM kompozytu HKUST-1/ TiO_2

[1] Yusuf, V. F., Malek, N. I., & Kailasa, S. K. (2022). Review on metal-organic framework classification, synthetic approaches, and influencing factors: applications in energy, drug delivery, and wastewater treatment. *ACS omega*, 7(49), 44507-44531.

[2] Xiaobo, M., Xinyu, L., Jie, Z., Xiaoxian, H., & Weichun, Y. (2021). Heterostructured TiO_2 @ HKUST-1 for the enhanced removal of methylene blue by integrated adsorption and photocatalytic degradation. *Environmental Technology*, 42(26), 4134-4144.

Nowe życie dla PET: Recykling a synteza i właściwości materiałów MOF

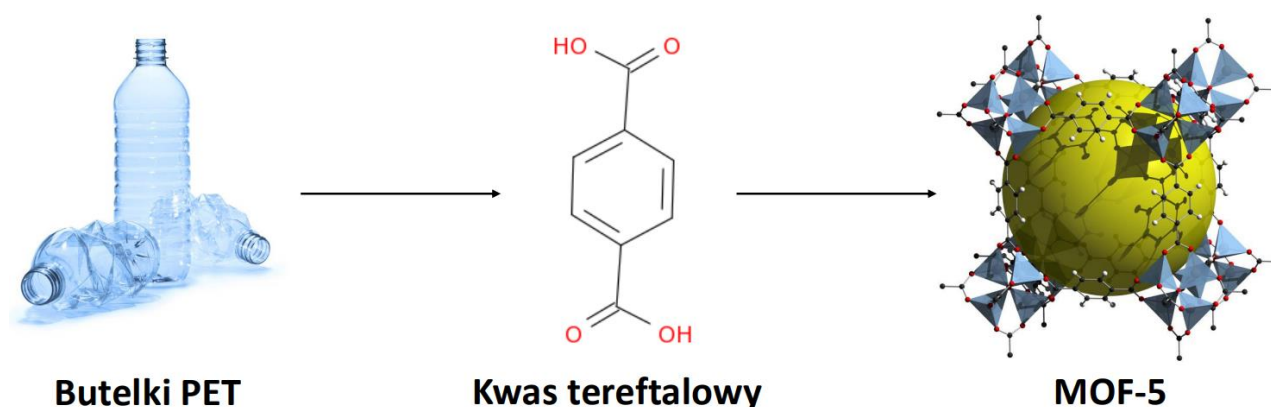
Patryk Pakuła, Agata Łamacz

*Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wydział Chemiczny,
Politechnika Wrocławska, Wrocław, Polska.*

patryk.pakula@pwr.edu.pl

Współcześnie poszukiwane są coraz skuteczniejsze metody i strategie utylizacji tworzyw sztucznych, ze względu na problem z odpadami m. in. zanieczyszczenie gleb i oceanów, długi czas rozkładu w środowisku naturalnym, a także wszechobecny mikroplastik [1]. Ich narastająca ilość, w tym poli(tereftalanu etylenu) (PET) stanowi poważne wyzwanie dla współczesnego świata, gdyż tradycyjne metody recyklingu często są niewystarczające. Wymusza to badania w tym kierunku, postrzegając tworzywo PET nie tylko jako odpad, lecz także jako potencjalne źródło surowców, w szczególności kwasu tereftalowego (H_2BDC).

W odpowiedzi na powyżej przedstawione problemy, szkielety metaloorganiczne (MOF-y) stanowią jeden ze znacznych obszarów badań nad materiałami porowatymi, z uwagi na potencjalne zastosowania w wielu dziedzinach takich jak: (i) separacja i/lub magazynowanie gazów, (ii) kataliza, (iii) czy biomedycyna [2].



Rys. 1. Graficzne przedstawienie schematu syntezy MOF-5 z kwasu tereftalowego, pochodzącego z butelek PET.

Celem badań było zsyntetyzowanie kilku struktur MOF (UiO-66, MOF-5, MIL-53) przy użyciu H_2BDC z recyklingu oraz porównanie jego właściwości z materiałem otrzymanym z komercyjnego kwasu tereftalowego. Syntezy MOF przeprowadzono metodą solwotermalną, a otrzymane materiały scharakteryzowano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) a także niskotemperaturowej sorpcji azotu.

1. <https://www.europarl.europa.eu/topics/pl/article/20181212STO21610/recykling-odpadow-z-tworzyw-sztucznych-w-ue-fakty-i-liczby> dostęp: 18.07.25 r.

2. A. Abacki, Pol. J. Chem. 2005, 77, 2405 Literatura: T Y. Zhang, X. Yu, Y. Hou, C. Liu, G. Xie, X. Chen, Molecular Catalysis, 2024, 555, 113851.

Oprogramowanie HSPiP jako pomocne narzędzie przy projektowaniu nowych (nano)materiałów silikonowych o charakterze koloidalnym

Sylwia Ronka¹, Łukasz Lamch², Krzysztof Gawarecki³

¹Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Polimerów,
ul. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław; e-mail: sylwia.ronka@pwr.edu.pl

²Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych,
ul. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław

³Politechnika Wrocławska, Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Instytut Fizyki Teoretycznej,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Rosnące zainteresowanie nowymi materiałami i procesami w nanoinżynierii chemicznej, zwłaszcza w dziedzinie chemikaliów wysokowartościowych i specjalistycznych, stanowi nowy problem projektowania i przewidywania kluczowych właściwości fizykochemicznych danych związków. Jednym z najbardziej ogólnych systemów, opartych na koncepcji parametru rozpuszczalności Hansena, jest oprogramowanie HSPiP (Hansen solubility parameter in practice) opracowane przez dr. Abbotta, dr. Hansena i dr. Yamamoto w 2009 roku [1]. Obecnie umożliwia ono przewidywanie nie tylko parametru rozpuszczalności (δ) i jego składowych sił dyspersyjnych (δ_D), polarnych (δ_P) oraz wiązań wodorowych (δ_H), ale także wielu właściwości, w tym temperatur/entalpii przemian fazowych, temperatury zapłonu, współczynnika podziału i lepkości. Ogromny potencjał HSPiP opiera się na metodach inkrementów grupowych, umożliwiających oszacowanie wartości w/w parametrów dla dowolnej struktury podanej w notacji SMILES.

Badania parametru rozpuszczalności Hansena (HSP) ftalocyjanin w matrycach polimerowych na bazie silikonu stanowią pierwszy krok w projektowaniu licznych materiałów funkcjonalnych dla przemysłu farbiarskiego, urządzeń elektronicznych, czujników, katalizatorów itp. Znajomość wzajemnej kompatybilności między poszczególnymi ftalocyjaninami i silikonami jest istotna dla odpowiedniego zaprojektowania polimerowego materiału bazowego. Aby ograniczyć niepotrzebny nakład pracy eksperymentalnej zastosowano oprogramowanie HSPiP w połączeniu z odpowiednimi działaniami w zakresie klasteryzacji, co pozwoliło zmniejszyć ryzyko błędnych wyników tradycyjnego badania rozpuszczalności ftalocyjanin. Badania prowadzono dla ftalocyjanin pod kątem ich rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych i kompatybilności z różnymi strukturami silikonowymi (siloksanami i karbosilanami), wykorzystując podejście Y-MB w oprogramowaniu HSPiP. Zgodność między konkretną ftalocyjaniną a matrycą polimerową może otworzyć możliwość nie tylko otrzymywania materiałów polimerowych o odpowiednich właściwościach fotochemicznych lub elektrycznych, ale także stabilnych dyspersji pochodnych typu ftalocyjanin w układach wodnych, przy zastosowaniu amfifilu na bazie silikonu. Na podstawie naszych badań nad rozpuszczalnikami dla ftalocyjanin, zaproponowane zostały siloksany (z mostkami Si-O-Si w łańcuchu głównym) i karbosilany (z mostkami Si-CH₂-Si w łańcuchu głównym) z różną liczbą bocznych grup metylowych lub fenylowych przypadających na jeden blok budulcowy.

Podziękowanie: Praca i udział w konferencji zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu SONATA: "Reactive silicone surfactants for interface hydrophobization – process analytical technology (PAT)", Numer 2021/43/D/ST8/01992).

1. S. Abbott, Ch.M. Hansen, H. Yamamoto, 2020. Hansen solubility parameters in practice. ISBN 978-0-9551220-2-6.



Opracowanie i analiza powłok fotoutwardzalnych z nanododatkami do zastosowań histopatologicznych

Agnieszka Sysło^{1,2}, Patryk Szymaszek¹, Wiktor Kasprzyk¹, Joanna Ortyl^{1,3,4}

¹*Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej,
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska*

²*Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Szkoła Doktorska PK, Wydział Inżynierii
i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska*

³*Photo4Chem, ul. Lea 114, 30-348 Kraków, Polska*

⁴*Photo HiTech, ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków, Polska*

agnieszka.syslo@doktorant.pk.edu.pl

W pracy przedstawiono opracowanie oraz analizę fotoutwardzalnych powłok z dodatkiem nanocząstek przeznaczonych do powlekania szkiełek mikroskopowych stosowanych w histopatologii. Celem badań było uzyskanie materiałów o podwyższonej funkcjonalności powierzchniowej, odporności na odmaczanie oraz odpowiednich właściwościach reologicznych i mechanicznych, niezbędnych w rutynowych procedurach laboratoryjnych. Powłoki przygotowano na drodze fotopolimeryzacji, przy czym szczególny nacisk położono na dobór kompozycji monomerowej, środka adhezyjnego oraz rodzaj i stężenie nanododatków. Właściwości chemiczne i przebieg procesu fotosieciowania materiału analizowano metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera oraz fotoreologii, co pozwoliło na monitorowanie zmian w strukturze chemicznej powłok w trakcie utwardzania.

Uzyskane wyniki wykazują, że odpowiedni dobór składników kompozycji oraz zastosowanie nanododatków istotnie wpływają na jakość, jednorodność i trwałość warstw powłokowych. Powłoki charakteryzowały się dobrą adhezją do podłoża szklanego, stabilnością w warunkach laboratoryjnych oraz niską chropowatością, sprzyjającą prawidłowemu przyleganiu i rozprowadzaniu materiału. Zastosowanie zaproponowanych powłok może przyczynić się do poprawy powtarzalności i jakości analiz histopatologicznych.

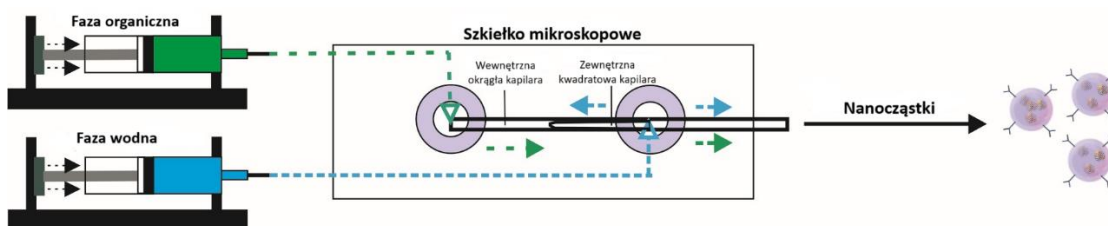
Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodową Agencję Rozwoju Innowacji w ramach projektu na rzecz wdrożenia badań stosowanych w dziedzinie biomedycyny (2024/ABM/03/KPO) jako część Krajowego Planu Odbudowy i Odporności, Komponent D Efektywność, dostępność i jakość systemu opieki zdrowotnej, Inwestycja D3.1.1 Kompleksowy rozwój badań w dziedzinie nauk medycznych i zdrowotnych; numer umowy KPOD.07.07-IW.07-0125/24

1. F. Liu, J. Polym. Res. 2018, 25, 59
2. F. Bauer, J. Polym. Res. 2005, 12, 483–491

**Flawonoidowe nanonośniki leków przeciwnowotworowych
koordynowane jonami Fe^{3+}** Zuzanna Świniarska^{a,b}, Marek Brzeziński^a, Weronika Gonciarz^c*a) Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk,
Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź, Polska**b) Szkoła Doktorska Bio-Med-Chem Uniwersytetu Łódzkiego i Instytutów Polskiej Akademii Nauk
w Łodzi, Matejki 21/23, 90-237 Łódź, Polska**c) Katedra Immunologii i Biologii Infekcyjnej, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska,
Uniwersytet Łódzki, Banacha 12/16, 90-237 Łódź, Polska*

zuzanna.swiniarska@cbmm.lodz.pl

Nanocząstki umożliwiając precyzyjne dostarczanie substancji aktywnych oraz ich kontrolowane uwalnianie w miejscu zmiany nowotworowej przy jednoczesnym ograniczeniu toksyczności względem zdrowych komórek [1]. W ostatnich latach rośnie zainteresowanie nanonośnikami opartymi na naturalnych polifenolach, takich jak kwercetyna i rutyna, które mogą tworzyć trwałe kompleksy koordynacyjne z jonami metali, m.in. Fe^{3+} . Takie struktury nie tylko wykazują aktywność przeciwnowotworową, ale również mogą być efektywnymi nośnikami dla cytostatyków, takich jak 5-fluorouracyl (5-FU) [2].



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie powstawania nanocząstek w urządzeniu mikroprzepływowym; faza organiczna: przygotowane próbki, faza wodna: roztwór jonów $\text{Fe}(\text{III})$.

W tym celu wykonano syntezę oraz szczegółową charakterystykę nanonośników opartych na kompleksach koordynacyjnych kwercetyny i rutyny z jonami żelaza (III). Do ich wytworzenia zastosowano technikę mikroprzepływów, która pozwoliła na precyzyjne kontrolowanie parametrów ich otrzymywania i uzyskanie jednorodnych nanocząstek. Przeprowadzono analizę wielkości cząstek, ich stabilności w środowiskach o zróżnicowanym pH oraz ocenę profilu uwalniania 5-fluorouracylu (5-FU). Dodatkowo, oceniono cytotoksyczność otrzymanych nanonośników, wykazując, że nie wywierają one toksycznego działania na zdrowe komórki, co potwierdza ich potencjał jako bezpiecznych systemów dostarczania leków.

1. Wang X., Wang C., Zhang Y., Zhang T., Lou D., Li Y., Wu H., Chen Y., Zhang X., Liu Y., *Journal of Controlled Release*, **2022**, 349, 269.
2. Wang Y., Yang Z., Wei Y., Yu H., Yang Y., Zhang C., Liu H., Wang S., Zhao Y., *Pharmaceutics*, **2023**, 15, 1041.

Nowe mikrokrystaliczne materiały szelitowe do zastosowań w optoelektronice

Magdalena Kotfica, Magdalena Nowińska, Elżbieta Tomaszewicz*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii
i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej*

tomela@zut.edu.pl

Wolframiany(VI) metali stanowią bardzo liczną grupę związków chemicznych, które ze względu na wysoką trwałość termiczną, odporność chemiczną i różnorodność typów struktur stanowią doskonałe matryce dla wielu jonów optycznie czynnych takich jak np. jony Nd^{3+} i Eu^{3+} . Wśród wielu typów struktur, które reprezentują te związki, struktura typu szelitu (AWO_4 , $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ oraz Pb ; grupa przestrzenna $I4_1/a$) zasługuje na szczególną uwagę. Matryce szelitowe domieszkowane jonami d - lub f -elektronowych metali znalazły już szerokie zastosowanie jako luminofory, lasery krystaliczne oraz materiały scyntylacyjne [1-4].

Celem niniejszej pracy było otrzymanie i scharakteryzowanie nowych materiałów luminoforowych, które mogłyby znaleźć zastosowanie jako fosfory światła czerwonego lub krystaliczne materiały laserowe.

W tym celu przygotowano szereg czteroskładnikowych mieszanin zawierających: węglan wapnia, tlenek żelaza(III), tlenek metalu ziem rzadkich (RE_2O_3 , $\text{RE} = \text{Nd}$ lub Eu) oraz tlenek wolframu(VI). Mieszaniny ogrzewano w tyglach porcelanowych, w atmosferze powietrza i w temperaturach z zakresu 950 – 1175 °C. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano nowe pustowęzłowe roztwory stałe o ogólnym wzorze $\text{Ca}_{1-3(x+y)}\square_{x+y}\text{Fe}_{2x}\text{RE}_{2y}\text{WO}_4$, gdzie $\text{RE} = \text{Nd}$ lub Eu , $0 < x \leq 0,025$ gdy $y = 0,015$ oraz $0 < y \leq 0,060$ gdy $x = 0,015$, a $\square$ oznacza luki w sieci krystalicznej roztworu.

Metodą proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (PXRD) wykazano, że nowe mikrokrystaliczne materiały krystalizują w układzie tetragonalnym i wykazują strukturę typu szelitu. Podstawienie do sieci krystalicznej matrycy (CaWO_4) trójdodatnich jonów Fe^{3+} i Nd^{3+} lub Eu^{3+} w miejsce dwudodatnich jonów Ca^{2+} skutkuje nieobsadzeniem wszystkich pozycji kationowych i wytworzeniem luk zgodnie z zależnością: $3 \text{Ca}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{RE}^{3+} + \square$. Wraz ze wzrostem stężenia jonu Fe^{3+} i RE^{3+} w sieci krystalicznej nieliniowo rosną lub maleją parametry komórki elementarnej (a i c) próbek roztworów, a także ulega deformacji kształt tych komórek, który definiowany jest jako iloraz stałych sieciowych c/a . Nowe materiały topią się w temperaturach niższych niż temperatura kongruentnego topnienia niedomieszkowanego CaWO_4 (1590 °C, [5]). Wszystkie próbki wykazują silną absorpcję promieniowania w zakresie światła widzialnego oraz ultrafioletu. Domieszkowane próbki, podobnie jak czysta matryca (wolframian(VI) wapnia – $E_g = 6,24$ eV, [5]) są izolatorami o prostej przerwie energetycznej większej niż 3 eV, której wartość zmienia się nieliniowo wraz ze wzrostem stężenia obu domieszek w strukturze CaWO_4 .

1. S. Belogurov, V. Kornoukhov, A. Annenkov, A. Borisevich, A. Fedorov, M. Korzhik, V. Ligoun, O. Missevitch, S.K. Kim, S.C. Kim, S.Y. Kim, J.W. Kwak, H.S. Lee, J. Lee, S.S. Myung, M.J. Lee, Y.D. Kim, J.Y. Lee, J.I. Lee, H.J. Kim, Y.J. Kwon, M.J. Hwang, J.J. Zhu, IEEE Trans. Nucl. Sci. 2005, 52, 1131
2. C. Shivakumara, R. Saraf, S. Behera, N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, Spectrochim. Acta A 2015, 151, 141–148
3. F. Kang, Y. Hu, H. Wu, Z. Mu, G. Ju, C. Fu, N. Li, J. Lumin. 2012, 132, 887-894
4. Z. Ju, R. Wei, X. Gao, W. Liu, C. Pang, Opt. Mat. 2011, 33, 909-913
5. M. Pawlikowska, H. Fuks, E. Tomaszewicz, Ceram. Int. 2017, 43, 14135-14145

Niskostężeniowe roztwory stałe o strukturze typu wolframitu

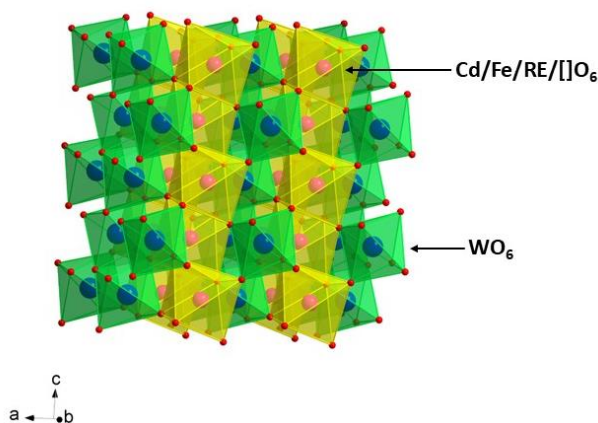
Magdalena Nowińska, Magdalena Kotfica, Elżbieta Tomaszewicz

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii
i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

tomela@zut.edu.pl

Wolframiany(VI) dwuwartościowych metali o relatywnie małym promieniu jonu (promień $M^{2+} < 0,9 \text{ \AA}$, gdzie $M = \text{Mn}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ i Cd) krystalizują w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2/c$ wykazując strukturę typu wolframitu (wolframit - $(\text{Mn},\text{Fe})\text{WO}_4$ [1]). W strukturze tej wyodrębnić można oktaedry WO_6 , które łącząc się poprzez wspólne wierzchołki tworzą nieskończone łańcuchy wzdłuż osi c . Jony M^{2+} są również otoczone sześcioma jonami tlenkowymi, a powstałe oktaedry MO_6 są ułożone naprzemiennie z oktaedrami WO_6 tworząc strukturę warstwową [1]. Materiały wolframitowe ze względu na wysoką odporność na temperaturę znalazły już wiele istotnych zastosowań w przemyśle i technologii jako efektywne fotokatalizatory stosowane np. w procesach oczyszczania wody (ZnWO_4 , CoWO_4 [2,3]) oraz materiały scyntylacyjne (ZnWO_4 , CdWO_4 [4,5]).

Metodą wysokotemperaturowego spiekania w atmosferze powietrza czteroskładnikowych mieszanin zawierających: CdO , Fe_2O_3 , RE_2O_3 , gdzie $\text{RE} = \text{Nd}$ lub Eu oraz WO_3 otrzymano niskostężeniowe roztwory stałe opisane następującym wzorem: $\text{Cd}_{1-3(x+y)}\square_{x+y}\text{Fe}_{2x}\text{RE}_{2y}\text{WO}_4$, gdzie $x \leq 0,020$, $y \leq 0,015$, $\text{RE} = \text{Nd}$ lub Eu , a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej matrycy (CdWO_4).



Rys. 1. Struktura krystaliczna $\text{Cd}_{1-3(x+y)}\square_{x+y}\text{Fe}_{2x}\text{RE}_{2y}\text{WO}_4$, gdzie $\text{RE} = \text{Nd}$ lub Eu

Otrzymane materiały krystalizują w układzie jednoskośnym i wykazują strukturę typu wolframitu. Wykorzystując metody DTA-TG określono ich trwałość termiczną. Wykazano, że topią się one w temperaturze niższej niż temperatura kongruentnego topnienia niedomieszkowanej matrycy ($\text{CdWO}_4 - 1325 \text{ }^\circ\text{C}$). W oparciu o te informacje ustalono optymalne warunki hodowli monokryształów metodą Czochralskiego.

1. A.W. Sleight, Acta Crystallogr. 1972, B28, 2899-2902
2. H. L. Abubakar, J.O. Tijani, S. A. Abdulkareem, A. Mann, S. Mustapha, Heliyon. 2022, 8, e09964
3. S. H. Qurbayni, H. W. Wijaya, U. S. F. Arrozi, Y. Permana, Chem. Inorg. Mat. 2024, 2, 100036
4. L. L. Nagornaya, A. M. Dubovik, Y. Y. Vostretsov, B. V. Grinyov, F. A. Danevich, K. A. Katrunov, V. M. Mokina, G. M. Onishchenko, D. V. Poda DV, N. G. Starzhinskiy, I. A. Tupitsyna, IEEE Trans. Nucl. Sci. 2008, 55, 1469–72
5. Y. Eisen, L. G. Evans, R. Starr, J. I. Trombka, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 2002, 490, 505-517

**Biokompatybilne polimerosomy załadowane nanocząstkami
NaErF₄@CaF₂ jako modyfikowalne systemy do dynamicznego
obrazowania czasów życia luminescencji**

Emilia Wakulska^{1,2}, Dominika Wawrzyńczyk¹, Urszula Bazylińska²

¹*Instytut Materiałów Zaawansowanych, Politechnika Wrocławska, Polska*

²*Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej, Politechnika Wrocławska, Polska*

emilia.wakulska@pwr.edu.pl

Biokompatybilne polimerosomy zawierające we wnętrzu precyzyjnie zaprojektowane nanocząstki wykazujące zjawisko konwersji energii w górę (ang. *upconverting nanoparticles*), które wykazują fotoluminescencję w obszarze widma krótkofalowej podczerwieni (ang. *short-wave infrared*, SWIR) oraz relatywnie długi czas życia luminescencji, stanowią pożądane „nanoplatfony” ze względu na ich konkurencyjną pojemność załadunkową, głębszą penetrację światła oraz wysoki kontrast optycznego bioobrazowania. Te supramolekularne nanostruktury ulegają samoorganizacji przy zastosowaniu zmiennych komponentów, z których kopolimery poli(glikol etylenowy) – blok – poli(L-laktyd-co-glikolid) (PEG-PLGA) wydają się być najbardziej obiecujące jako powłoki dla cząstek teranostycznych, w celu opracowania „inteligentnych” narzędzi o wysokiej precyzji. Dlatego tak istotna jest optymalizacja procesu samoorganizacji amfifilowych komponentów nośnika, także poprzez uwzględnienie stabilizatorów powierzchniowo czynnych, w celu wzmocnienia zarówno stabilności układu, jak i jego finalnego zastosowania jako potencjalnej nanoplatfony teranostycznej.

Przedstawione rezultaty skupiają się na biodegradowalnych samoorganizujących się układach polimerosomów, otrzymywanych w oparciu o kopolimery PEG-PLGA oraz stabilizowane przez łagodny amfoteryczny środek powierzchniowo czynny – kokobetainę (CB) lub niejonowy surfaktant polimerowy z grupy Pluronic (F-127). W celu stworzenia nanoplatfony umożliwiającej bioobrazowanie, stabilne koloidalnie i biokompatybilne polimerosomy zostały załadowane precyzyjnie zaprojektowanymi luminescencyjnymi nanocząstkami typu rdzeń@powłoka NaErF₄@CaF₂.

Nasze wyniki wskazują pozytywny wpływ obecności cząsteczek jonowych i niejonowych surfaktantów na długoterminową stabilność proponowanej nanoplatfony. Z kolei powłoka PEG-PLGA zapewnia wrażliwość na zmiany pH oraz tzw. „stealth effect”, który odpowiada za maskowanie funkcjonalnych nanonośników po potencjalnym podaniu dożylnym. Widma emisji oraz czasy życia luminescencji w obszarze SWIR po wzbudzeniu przy długości fali 808 nm bądź 980 nm, wykazują potencjał nowych zawierających nanocząstki typu NaErF₄@CaF₂ polimerosomów w wykrywaniu, monitorowaniu i obrazowaniu zmian w ich mikrośrodkowisku w czasie rzeczywistym, z pożądanym mniejszym rozproszeniem światła przez tkanki biologiczne oraz z wyeliminowaniem procesu autofluorescencji.

Podziękowanie: Autorzy z wdzięcznością dziękują Narodowemu Centrum Nauki (Polska) za wsparcie udzielone w ramach programu SHENG 3 (nr UMO-2023/48/Q/ST7/00190).



Mieszane tlenki Mn-Nb i ich zastosowanie w usuwaniu tetracykliny z wody poprzez katalityczne ozonowanie

Konrad Baran^a, Adrian Walkowiak^a, Grzegorz Nowaczyk^b, Joanna Wolska^a,
Marcin Frankowski^a, Anetta Ziola-Frankowska^a, Łukasz Wolski^a

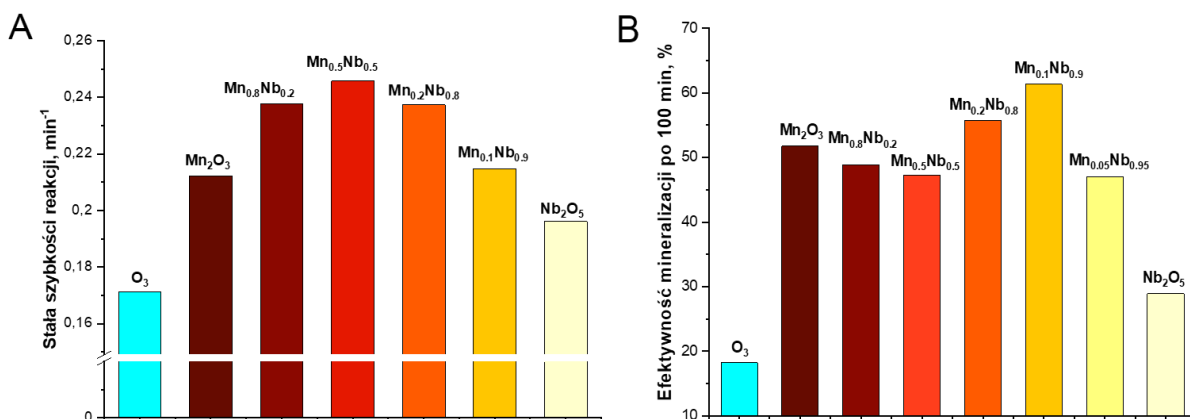
^a Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

^b Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań.

wolski.lukasz@amu.edu.pl

Postępujący rozwój cywilizacyjny oraz uprzemysłowienie, a także znaczący wzrost produkcji i konsumpcji środków farmaceutycznych przyczyniają się do coraz większej presji środowiskowej i nasilającej się degradacji zasobów wodnych. W związku z tym, w ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się działaniom mającym na celu zmniejszenie ilości zanieczyszczeń uwalnianych do środowiska. Działania podejmowane w tym zakresie obejmują poszukiwanie nowych i efektywnych metod umożliwiających oczyszczenie ścieków przemysłowych i komunalnych na drodze katalitycznego ozonowania.

Przedmiotem badań jest określenie aktywności nanomateriałów na bazie mieszanych tlenków manganowo-niobowych w usuwaniu tetracykliny (TC) z wody na drodze katalitycznego ozonowania. W ramach pracy otrzymano serię mieszanych tlenków o różnym składzie, a następnie poddano szczegółowej charakterystyce z wykorzystaniem różnych technik badawczych. Wyniki testów katalitycznych wykazały, że mieszane tlenki Mn-Nb cechują się dużo większą aktywnością w degradacji TC w obecności ozonu niż wyjściowe tlenki metali, tj. Nb_2O_5 i Mn_2O_3 (Rys. 1A). Największą efektywność mineralizacji tego antybiotyku po cyklu katalitycznego ozonowania zaobserwowano dla mieszanego tlenku o stosunku molowym Nb/Mn = 9/1 (Rys. 1B). Testy stabilności otrzymanych materiałów wykazały, że najlepszy katalizator na bazie mieszanego tlenku może być z powodzeniem wykorzystany w co najmniej 4 cyklach reakcyjnych bez znaczącego obniżenia jego aktywności katalitycznej. W ramach prowadzonych badań określono także ścieżki degradacji tetracykliny, a testy aktywności w obecności wygaszaczy reaktywnych form tlenu pozwoliły na zidentyfikowanie utleniających indywiduów przyczyniających się do zwiększonej efektywności degradacji antybiotyku w obecności badanych katalizatorów.



Rys. 1. (A) Stałe szybkości degradacji TC w obecności badanych katalizatorów wyznaczone na podstawie badań UV-vis oraz (B) efektywność mineralizacji antybiotyku po 100 min procesu ozonowania.

Podziękowanie: Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe badań prowadzonych w ramach projektu Sonata o numerze rejestracyjnym 2023/51/D/ST5/00216.

Wpływ biodegradowalnych szamponów samochodowych na stan bariery naskórkowej

Bartosz Woźniak^{1,2}, Marta Marzec¹, Agata Wawrzyńczak¹, Izabela Nowak¹

1 – Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska

barwoz6@amu.edu.pl, agata.wawrzynczak@amu.edu.pl

2 – Nowy Samochód S.A., ul. Zbyszka Cybulskiego 3, 00-725 Warszawa, Polska

Skóra, a w szczególności warstwa rogowa naskórka, pełni kluczową funkcję fizjologiczną jako bariera regulująca utratę wody z organizmu oraz chroniąca go przez wieloma różnymi czynnikami zewnętrznymi. Na co dzień skóra ludzka narażona jest na działanie różnorodnych czynników fizycznych, biologicznych i chemicznych, które mogą negatywnie wpływać na jej kondycję oraz zdolność regeneracji. Wśród czynników chemicznych szczególnie istotną grupę stanowią środki myjące, w których składach najczęściej występują surfaktanty – związki chemiczne o amfifilowej budowie. Ich unikatowa struktura umożliwia szerokie zastosowanie w wielu branżach: kosmetycznej, farmaceutycznej oraz chemii gospodarczej, w której występują również m.in. preparaty myjące do samochodów. Podczas manualnego mycia pojazdów skóra użytkownika ma bezpośredni kontakt z danymi produktami, co może prowadzić do podrażnień lub naruszenia bariery naskórkowej. Choć biodegradowalne formułacje zyskują na popularności ze względu na nieszkodliwy wpływ wobec środowiska naturalnego, to ich wpływ na skórę człowieka – zwłaszcza przy bezpośrednim kontakcie – wciąż pozostaje tematem wymagającym dokładnego poznania [1-3].

Celem niniejszych badań była ocena wpływu biodegradowalnych szamponów samochodowych na integralność bariery naskórkowej na powierzchni przedramienia. Badania przeprowadzono na grupie uczestników, którym zaaplikowano rozcieńczone koncentraty szamponów samochodowych – zgodnie z zaleceniami – na skórę przedramienia. Skład badanych szamponów został oparty na surowcach charakteryzujących się wysokim stopniem biodegradowalności. W trakcie badania analizowano zmiany parametrów takich jak: nawilżenie skóry, przeznaskórkowa utrata wody (TEWL) oraz pH. Dodatkowo przeprowadzono obrazową ocenę stanu skóry – w szczególności poziomu jej wysuszenia, struktury powierzchni oraz stopnia uszkodzenia warstwy rogowej, zarówno przed, jak i po aplikacji testowanego produktu w różnych odstępach czasowych.

1. B. Woźniak, A. Wawrzyńczak, I. Nowak, Przegląd produktów do pielęgnacji samochodów, *Chemik* 1/2025, 24-27.
2. A. Seweryn, Interactions between surfactants and the skin – Theory and practice, *Advances in Colloid and Interface Science* 2018, 256, 242-255.
3. G. Lu, D.J. Moore, Study of surfactant-skin interactions by skin impedance measurements, *International Journal of Cosmetic Science* 2011, 34 (1), 74-80.

Złoto i grafen w służbie diagnostyki - zastosowanie tlenku grafenu w biosensorach SPR do wykrywania interakcji biomolekularnych oraz zwiększenia czułości detekcji

Tomasz Kruk¹, Anna Chrzęszcz¹, Lilianna Szyk-Warszyńska¹,
Michał Szuwarzyński², Krzysztof Szczepanowicz¹

¹*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, Polskiej Akademii Nauk,
Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska*

²*Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska*

tomasz.kruk@ikifp.edu.pl

Rozwój nowoczesnych materiałów nanostrukturalnych stwarza nowe możliwości w projektowaniu zaawansowanych sensorów optycznych, w tym sensorów opartych na powierzchniowym rezonansie plazmonowym (SPR). Integracja tlenku grafenu (GO) z biosensorami opartymi na SPR stanowi obiecującą strategię zwiększającą czułość oraz selektywność w czasie rzeczywistym, bez potrzeby znakowania. Tlenek grafenu (GO), dzięki swojej unikalnej strukturze, dużej powierzchni właściwej oraz obecności licznych grup funkcyjnych, wzmacnia sygnał detekcyjny dzięki interakcjom π - π i zwiększeniu lokalnego wskaźnika załamania światła i może pełnić rolę efektywnego interfejsu między złotą powierzchnią sensora a biomolekułami. W pracy przedstawiono metodologię modyfikacji powierzchni złotych sensorów SPR tlenkiem grafenu wraz z analizą wpływu tej funkcjonalizacji na parametry detekcyjne biosensora.

Celem pracy było kontrolowane i powtarzalne osadzanie mono/wielo-warstw GO na powierzchni złota oraz ich kompleksowa charakterystyka fizykochemiczna. Przeanalizowano różne suspensje GO, określając m.in. rozmiar, potencjał zeta, stabilność oraz obecność grup funkcyjnych przy użyciu metod DLS, UV-Vis oraz XPS. Topografię i właściwości powierzchni określono za pomocą technik AFM, SEM oraz QCM-D. Do osadzania warstw wykorzystano modelowe złote kryształy QCM-D oraz dedykowane złote sensory SPR. Do formowania powłok wykorzystano metodę „warstwa po warstwie” (LbL) z użyciem techniki „zanurzeniowej” oraz „spin coatingu”, polegającej na adsorpcji przeciwnie naładowanych nanoobiektów. Otrzymane warstwy GO powinny charakteryzować się wysokim pokryciem oraz stabilnością. Przedstawiono także wyzwania związane z funkcjonalizacją, w tym kontrolę grubości warstwy, jednorodność pokrycia oraz zachowanie aktywności bioreceptorów. Przeprowadzono również korelację czułości sygnału złotego sensora SPR z liczbą warstw (grubością) GO osadzonych na jego powierzchni. Sygnał SPR w funkcji liczby warstw GO został zmierzony za pomocą celki Kretschmann’s SPR połączonej z elipsometrem. Następnie w wyniku odpowiednich reakcji lub oddziaływań roztwory białek (przeciwciała/antygeny) zostały immobilizowane na powierzchni Au/GO. Proces unieruchamiania przeciwciał/antygenów obserwowano w czasie rzeczywistym za pomocą techniki QCM-D.

Funkcjonalizacja powierzchni tlenkiem grafenu może znacząco podnieść czułość i selektywność sensorów SPR, co czyni ją obiecującą techniką dla nowoczesnych platform detekcyjnych. Badania przyczynią się do poszerzenia wiedzy w zakresie stosowania nowoczesnych nanomateriałów m.in. GO, w biochemii układów sensorowych, w diagnostyce, monitoringu środowiska oraz badaniach biomedycznych.

Podziękowanie: Autorzy dziękują za dofinansowanie badań z projektu NCN-SONATA 18 nr UMO-2022/47/D/ST5/01751, „Nanohybrydowe układy zawierające tlenek grafenu oraz nanocząstki jako funkcjonalne komponenty dla nowego typu biosensorów”.



**Nowe, rozpuszczalne w wodzie fotoinicjatory do zastosowań w procesach
fotopolimeryzacji i technologiach addytywnych.**

Dominika Krok-Janiszewska¹, Andrzej Świeży^{1,2}, Filip Petko^{1,2}, Patryk Szymaszek¹,
Małgorzata Kowalewska¹, Małgorzata Tyszką-Czochara⁴, Joanna Ortyl^{1,2,3}

¹Cracow Univeristy of Technology, Warszawska 24, 31-155 Kraków, Poland

²Photo HiTech Ltd., Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków, Poland

³Photo4Chem Ltd., Lea 114, 30-155 Kraków, Poland

⁴Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Jagielloński Collegium Medicum, ul. Medyczna 9, 30-688 Kraków, Polska
dominika.krok11@interia.pl

Fotopolimeryzacja rodnikowa to dynamicznie rozwijająca się technologia utwardzania materiałów polimerowych, która znajduje szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu i nauki. Dzięki możliwości precyzyjnego przestrzennego i czasowego sterowania procesem utwardzania za pomocą światła, technika ta wykorzystywana jest m.in. w zaawansowanych technologiach druku 3D, wytwarzaniu mikroukładów, powłok funkcjonalnych, klejów, kompozytów optoelektronicznych, biomateriałów oraz w medycynie regeneracyjnej. Kluczowym elementem determinującym efektywność procesu fotopolimeryzacji jest odpowiedni system inicjujący – układ związków zdolnych do generowania rodników pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego. Tradycyjne fotoinicjatory często charakteryzują się ograniczoną rozpuszczalnością, brakiem kompatybilności z niektórymi monomerami, a także brakiem dodatkowych funkcji użytkowych.^{1,2}

W odpowiedzi na te ograniczenia, w niniejszej pracy skoncentrowano się na projektowaniu, syntezie i charakterystyce innowacyjnych systemów inicjujących o charakterze jonowym, które łączą w jednej strukturze zdolność do efektywnej inicjacji reakcji rodnikowej z właściwościami jonowymi – takimi jak przewodnictwo jonowe, rozpuszczalność w polarnych środowiskach czy możliwość modyfikacji oddziaływań międzymolekularnych w matrycy polimerowej. Opracowane układy obejmują zarówno proste fotoinicjatory z grupami jonowymi jak i bardziej złożone jednoskładnikowe systemy fotoinicjujące, zawierające wewnętrznie zrównoważone jony oraz chromofory absorbujące w zakresie UV i widzialnym.

Przeprowadzone badania obejmowały charakterystykę strukturalną i spektroskopową otrzymanych związków, ich stabilność termiczną i fotochemiczną, właściwości elektrochemiczne, jak również ich zdolność do inicjowania polimeryzacji akrylanów. Zbadano także wpływ obecności grup jonowych na szybkość fotopolimeryzacji, głębokość utwardzania oraz przewodnictwo jonowe. Szczególną uwagę poświęcono potencjałowi zastosowania opracowanych inicjatorów w fotopolimeryzacji przestrzennej, realizowanej metodami przyrostowymi (np. stereolitografia, DLP), w celu otrzymywania funkcjonalnych struktur 3D o właściwościach elektroaktywnych lub zdolnych do transportu jonów.

Podziękowanie: Badania zostały zrealizowane w ramach programu Ministerstwa Edukacji i Nauki „Perły Nauki”, numer projektu PN/01/0042/2022 oraz w ramach projektu finansowanego przez Agencję Badań Medycznych nr umowy: 2024/ABM/03/KPO/KPOD.07.07-IW.07-0125/24-00.

[1] Z. Chen, Y. Zhang, B. Chisholm, D. Webster, *J. Polym. Sci. A – Polym. Chem.*, 2008, 46, 4344-4351

[2] M. Topa, E. Hola, M. Galek, F. Petko, M. Pilch, R. Popielarz, F. Morlet-Savary, B. Graff, J. Lalevée, J. Ortyl, *Polym. Chem.*, 2020, 11, 5261-5278

67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



S06

**CHEMIA
POLIMERÓW
I BIOMATERIAŁÓW**

Light and Chemically Responsive Polymer Materials

M. A. Sachini N. Weerasinghe, Chamoni Rajawasam, Corvo Tran, Parker McBeth,
Michelle Mancini, C. Scott Hartley, Dominik Konkolewicz

Department of Chemistry and Biochemistry, Miami University, Oxford, OH, United States

Responsive materials are important for future uses of polymers due to their enhanced performance and ability to be modified or adapted towards new applications.[1] Light responsive polymer chemistry is a growing field.[2] Although new developments in efficient photopolymerization have been ongoing, less focus is placed on expanding the focus and scope of monomers. Vinyl ketones have received significantly less attention than other vinyl monomers such as acrylates and styrenes. However, recent work has shown they are well suited for photochemistry, with the potential for mild photopolymerization under visible light, in the absence of catalysts, and efficient photodegradation when exposed to UV radiation.

Here the potential for controlled photopolymerization of vinyl ketones will be explored, with the photochemistry governed by Norrish chemistry.[3] The modulation of polymers through UV induced photodegradation will be explored. The unique ability to respond differently to distinct wavelengths of light makes vinyl ketone polymers appealing for downstream photodegradation properties. Of particular interest are the impact of functional group on the photodegradation rates, polymerization rates and the product distribution after degradation. This will contribute to the use of these polymers in downstream applications potentially replacing current non-degradable polymers.

A second class of responsive macromolecules has emerged in the past decade, which focuses on chemically fueled systems.[4] In these systems, a chemical fuel is added to alter a material's properties in a transient manner. This is inspired by biological systems which use high energy compounds such as ATP to drive complex biological functions forward. Here carbodiimides are used as fuels to transiently change material properties by forming anhydrides that can subsequently hydrolyze.[5] This can lead to strengthening and toughening polymer materials transiently for high demand applications. By controlling the lifetime of the anhydride linkers and the polymer structure the lifetime of the transient state and the materials properties in the temporary state can be controlled. This work will focus on the development of transient chemistry focusing on strong covalent bond formation.[6]

In addition to developing the carbodiimide chemistry towards polymer systems, the principles are applied towards complex materials and new functions for soft materials. Specific Applications explored in this system are transient patterning of surfaces with changes in mechanical properties, materials that tolerate fractures and defects, and use of the transient chemistry towards temporally controlled adhesive applications.

Podziękowanie: This work was partially funded by the United States Department of Energy and the United States National Science Foundation

1. Stuart, M., *et al.* "Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials." *Nature Materials* **2010** 9, 101–113.
2. M. A. S. N. Weerasinghe, T. Nwoko, D. Konkolewicz "Polymers and light: a love-hate relationship" *Chemical Science* **2025**, 16, 5326-5352.
3. D. Pal, D. Konar, B. S. Sumerlin, "Poly(Vinyl Ketones): New Directions in Photodegradable Polymers." *Macromolecular Rapid Communications* **2023**, 44, 2300126
4. van Rossum, Susan AP, *et al.* "Dissipative out-of-equilibrium assembly of man-made supramolecular materials." *Chemical Society Reviews* **2017** 46. 5519-5535
5. Kariyawasam, Lasith S., and C. Scott Hartley. "Dissipative assembly of aqueous carboxylic acid anhydrides fueled by carbodiimides." *Journal of the American Chemical Society* **2017** 139, 11949-11955.
6. Rajawasam, Chamoni WH, *et al.* "Chemically fueled reinforcement of polymer hydrogels." *Journal of the American Chemical Society* **2023** 145, 5553-5560.

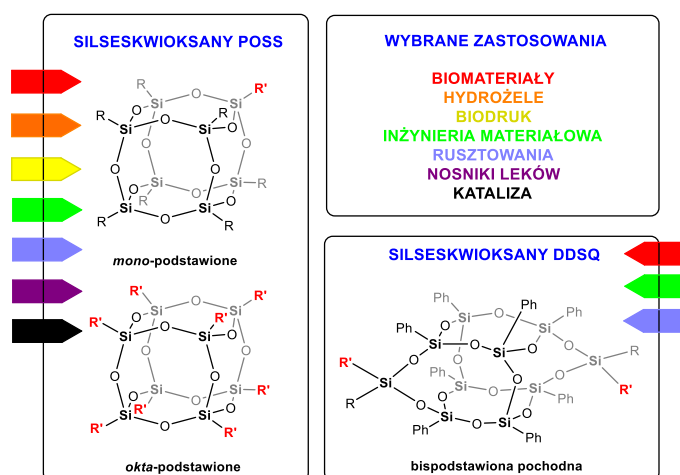
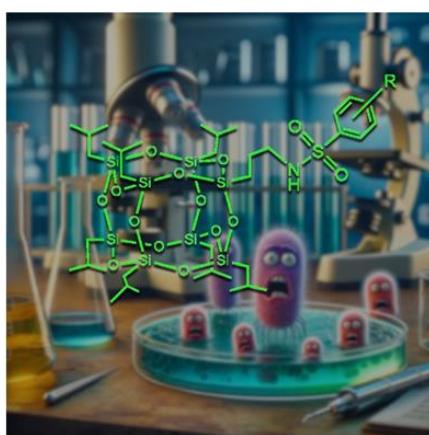


Funkcjonalizowane silseskwioksany o strukturze klatki: nowe strategie w projektowaniu biomateriałów hybrydowych

Łukasz John

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, Zespół Chemii Biomateriałów
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany (POSS) oraz ich pochodne typu *double-decker* (DDSQ) otwierają dziś nowe horyzonty w nanotechnologii, inżynierii materiałów i chemii biomateriałów (Rys. 1). Te krzemowo-tlenowe „klatki” łączą nieorganiczną, wyjątkowo odporną strukturę z łatwo modyfikowalnymi, organicznymi ramionami, tworząc hybrydy o imponującej stabilności chemicznej i termicznej oraz praktycznie nieograniczonych możliwościach modyfikacji w kierunku biomateriałów najnowszej generacji (biomimetyki).



Rys. 1. Grafika przedstawiająca monopodstawiony POSS zawierający ramię sulfonamidowe o konkurencyjnym działaniu przeciwbakteryjnym i przeciwgrzybiczym (po lewej) oraz typy POSS i DDSQ i ich wybrane zastosowania.

Zespół Chemii Biomateriałów opracowuje innowacyjne strategie syntezy i modyfikacji pochodnych POSS i DDSQ, dopasowując ich właściwości do konkretnych wyzwań aplikacyjnych. Dzięki precyzyjnej kontroli na poziomie molekularnym uzyskujemy układy przydatne, m.in. w inżynierii biomateriałów. W trakcie wykładu zaprezentuję najważniejsze osiągnięcia naszego zespołu z ostatnich lat: od nowych, wydajnych ścieżek syntezy, przez ich efektywną modyfikację w kierunku biomateriałów i inne potencjalne aplikacje. Pokażę, jak przemysłane łączenie inżynierii chemicznej z potrzebami biologii i materiałoznawstwa pozwala zmienić te wysublimowane struktury krzemooorganiczne w realne narzędzia przyszłości [1-8].

Podziękowanie: Zaprezentowane badania sfinansowane były przez Narodowe Centrum Nauki (OPUS, nr rej. 2016/23/B/ST5/01480 i 2020/39/B/ST4/00910).

1. A. Władyczyn, A. Simiczjiew, D. Nowak, J. Wądryńska, Ł. John, *Biomaterials Advances* **2023**, 146, 213290.
2. K. Fuchs, T. Janek, M. Karpl, A. Władyczyn, J. Ejfler, Ł. John, *Inorganic Chemistry* **2025**, 64, 6460.
3. A. Władyczyn, Ł. John, *Inorganic Chemistry* **2023**, 62, 5520.
4. A. Władyczyn, Ł. John, *Inorganic Chemistry* **2024**, 63, 9145.
5. R. A. Grzelczak, A. Władyczyn, A. Białońska, Ł. John, B. Szyszko, *Chemical Communications* **2023**, 59, 7579.
6. A. Władyczyn, A. Gągor, K. Ślepokura, Ł. John, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2022**, 9, 3999.
7. K. Fuchs, E. Nizioł, J. Ejfler, W. Zierkiewicz, A. Władyczyn, Ł. John, *Dalton Transactions* **2023**, 52, 16607.
8. P. Wytrych, J. Utko, M. Stefanski, J. Kłak, T. Lis, Ł. John, *Inorganic Chemistry* **2023**, 62, 2913.

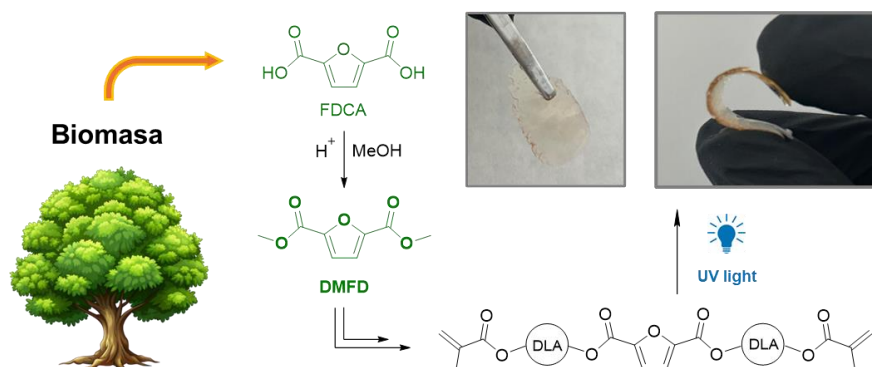
Synteza i fotosieciowanie biopochodnych furanu i roślinnych dioli

Amna Sadiq, Agata Goszczyńska, Mirosława El Fray

Katedra Inżynierii Polimerów i Biomateriałów, Zachodniopomorski Uniwersytet Techniczny
w Szczecinie, Al. Piastów 45, 71-311 Szczecin. mirfray@zut.edu.pl

Fotopolimeryzacja jest techniką umożliwiającą szybkie wytworzenie polimeru w formie gotowego wyrobu, z precyzyjną kontrolą czasu i miejsca rozpoczęcia procesu. Możliwość wytwarzania produktów o dowolnym kształcie i z góry określonych właściwościach fizyko-chemicznych, mechanicznych, a także biologicznych, sprawia, że materiały fotosieciowalne znajdują coraz szersze zastosowanie w medycynie, wykraczając poza tradycyjny obszar stosowania, jakim jest stomatologia. Możliwość projektowania biomateriałów „na miarę”, z wykorzystaniem nietoksycznych, odnawialnych surowców staje się kluczowa dla inżynierii tkankowej i biomedycyny.[1, 2]

W poszukiwaniu nowych biozgodnych biomateriałów zwrócono uwagę na pochodne roślinne, w tym otrzymywany z biomasy kwas 2,5-furanodikarboksylowy (FDCA) oraz diole dimeryzowanych kwasów tłuszczowych (DLA), będące pochodnymi olejów roślinnych. Przeprowadzono syntezę telechelicznych makromonomerów jako prekursorów fotosieciowalnych kompozycji.



Rys. 1. Synteza fotopolimerów na bazie surowców roślinnych

Syntezę prowadzono w obecności różnych katalizatorów estryfikacji, z których najefektywniejszy okazał się octan cynku. Otrzymane makromonomery poddano funkcjonalizacji chlorkiem metakryloilu w celu wprowadzenia reaktywnych końcowych grup metakrylowych. Strukturę produktów potwierdzono za pomocą spektroskopii ^1H NMR oraz analizy FTIR. Ocenę lepkości makromonomerów przeprowadzono pod kątem ich właściwości reologicznych istotnych dla aplikacji iniekcyjnych.

Proces fotopolimeryzacji analizowano metodą foto-DSC w celu doboru składu kompozycji i warunków sieciowania; porównano różne inicjatory fotopolimeryzacji, ich stężenia oraz moce promieniowania UV, określając wpływ tych parametrów na szybkość reakcji i stopień konwersji wiązań nienasyconych. Badania *in vitro* na linii fibroblastów mysich L929 potwierdziły brak cytotoksyczności usieciowanych materiałów – komórki wykazywały wysoką przeżywalność i prawidłową morfologię.

Charakterystyka chemiczna, fotoreaktywność oraz brak cytotoksyczności wskazują, że materiały te mogą znaleźć zastosowanie jako prekursorzy fotopolimerów do zastosowań iniekcyjnych w inżynierii biomedycznej.

Podziękowanie: Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego Preludium Bis4 Narodowego Centrum Nauki „Nowe biomateriały kompozytowe otrzymywane metodą fotosieciowania”, UMO-2022/47/O/ST5/01653.

1. I. Chiulan, E. B. Heggset, Ș. I. Voicu, G. Chinga-Carrasco, *Biomacromolecules* 2021 22 (5), 1795.
2. N. A. Chartrain, C. B. Williams, A. R. Whittington, *Acta Biomaterialia*, 2018, 74, 90.

Nowoczesne materiały funkcjonalne na bazie pektyny

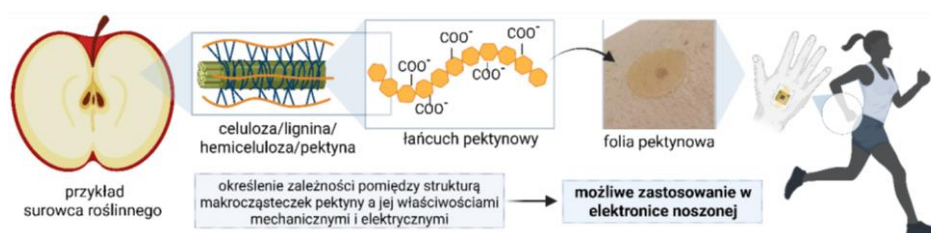
Marta Fiedot

*Katedra Inżynierii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370, Wrocław, Polska**marta.fiedot@pwr.edu.pl*

Folie hydrożelowe stanowią klasę materiałów, które są obecnie przedmiotem intensywnych badań naukowców z różnych dyscyplin naukowych. Jedną z ich głównych zalet jest szeroki zakres możliwości modyfikacji właściwości mechanicznych, elektrycznych i wysoki stopień wrażliwości na bodźce zewnętrzne, w tym temperaturę, wilgotność, pH, ruch czy ciśnienie. Biokompatybilność z tkankami ludzkimi i możliwość stosowania ich na różnych podłożach, często o złożonej topografii, sprawiają, że są idealne do zastosowań takich jak elastyczna elektronika noszona, sztuczna skóra lub urządzenia biomedyczne. Takie systemy reagują na bodźce zewnętrzne poprzez zmianę parametrów elektrycznych, np. rezystancji, napięcia lub pojemności. Tego typu układy obecnie często bazują na polimerach naturalnych takich jak pektyna [1, 2].

Ten powszechnie występujący w ścianach komórkowych roślin lądowych biopolimer chemicznie składa się z jednostek kwasu α -D-galakturonowego połączonych wiązaniem (1 $\rightarrow$ 4) glikozydowym. Jest to jednak duże uproszczenie, bo w rzeczywistości pektyny obejmują bardzo złożoną grupę heteropolisacharydów o różnej strukturze, przy czym najlichniesze klasy to homogalakuronan (HG) i ramnogalakuronan I (RG-I). Mniej liczne składniki to podstawione galakturonany, do których należą ramnogalakuronan II (RG-II) i ksylogalakuronan (XGA) [3]. Z wymienionych związków tylko homogalakuronan, złożony z jednostek kwasu galakturonowego, posiada nierozgałęzioną strukturę, która umożliwia mu krystalizację. Złożona struktura tego polimeru daje początek wielu przydatnym właściwościom, oprócz tych wykazywanych przez pektynę.

Biorąc pod uwagę obfitość kwasu karboksylowego w makrocząsteczkach i ich niezwykłą zdolność do tworzenia hydrożeli, pektyna jawi się jako obiecujący kandydat na wielofunkcyjne systemy hydrożelowe. Jednak ze względu na jej złożoną strukturę, konieczne jest dokładne zrozumienie związku między jej strukturą a właściwościami funkcjonalnymi (Rys. 1). To zagadnienie jest głównym celem poznawczym moich badań naukowych, szczególnie w odniesieniu do stosowania materiałów pektynowych w elastycznej elektronice, inteligentnych opatrunkach czy systemach opakowaniowych. Wszystkie wymienione kwestie zostaną poruszone podczas niniejszego wykładu.



Rys. 1. Schemat koncepcji badawczej.

Podziękowanie: Badania te były finansowane ze środków Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (nr 8251050500).

1. X. Yao, S. Zhang, N. Wei, L. Qian, H. Ding, Liu, J., ... & S. Coseri, SusMat 2024, e249.
2. M. Fiedot, O. Rac-Rumijowska, P. Suchorska-Woźniak, M. Czajkowski, K. Szustakiewicz, M. Safandowska, ... & Kennedy, J. F. Food Hydrocoll., 2024, 154, 110067.
3. A. Zdunek, P. M. Pieczywek, & J. Cybulska, Compr Rev Food Sci Food Saf. 2021, 20(1):1101-1117.

Translation of encoded chiral information into 3D polymer structure

Róża Szweda

Programmable Polymers Group, Center for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań. rozaszweda@gmail.com

Nature uses monomer sequences and stereochemistry control to program the structure and function of proteins and nucleic acids. Inspired by this principle, macromolecular engineering has made great progress toward translating sequence control into the realm of synthetic polymers.¹ In this talk, I will present our recent efforts to design abiotic polyurethanes with defined sequences and stereochemistry,² enabling programmable folding behavior and structural complexity (Fig. 1). This work reveals how subtle changes at the molecular level can dramatically influence macroscopic properties, opening pathways to synthetic macromolecules that emulate key features of proteins. I will demonstrate how the careful selection of chiral building blocks influences chain mobility,³ folding,⁴ and the ability to self-organize. By systematically varying the content and position of chiral monomers, we demonstrate the ability to guide polyurethane chains into distinct secondary structures, including helices and sheet-like conformations—entirely in non-biological environments. Moreover, precise structural control directly translates into functional properties — from binding strength in ligand–polymer complexes to catalytic activity. We expect that precision polymers may perform functions similar to receptors or enzymes, opening new perspectives for the creation of artificial proteins from entirely synthetic materials. Our results indicate that well-designed synthetic macromolecules can create hierarchical self-assembly that emulate features of living matter.

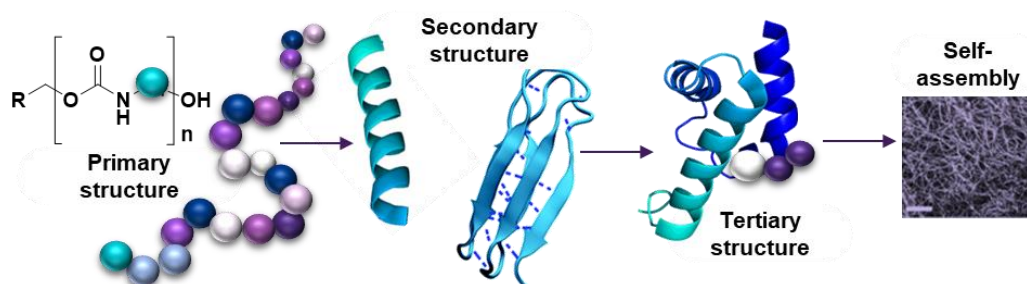


Fig. 1. Encoding information in monomer sequence to control polymer structure and self-assembly - towards materials mimicking features of living matter.

Podziękowanie: The presented results were financed by the National Science Centre under grants no. 2018/31/D/ST5/01365, 2021/43/I/ST4/01294, 2021/42/E/ST4/00010, and the National Centre for Research and Development project no. LIDER/27/0148/L-12/20/NCBR/2021, as well as the ERC Starting Grant no. 101116700.

1. R. Prog Polym Sci 2023, 145, 101737
2. Cwynar, P., Pasikowski, P., Szweda, R. Eur Polym J, 2023, 182, 111706
3. Forysiak, W., Kozub, S., John, Ł., Szweda, R. Polym Chem, 2022, 13, 2980 – 2987
4. Szatko, M., Forysiak, W., Kozub, S., Andruniów, T., Szweda, R. ACS Biomater. Sci. Eng. 2024, 10, 6, 3727–3738

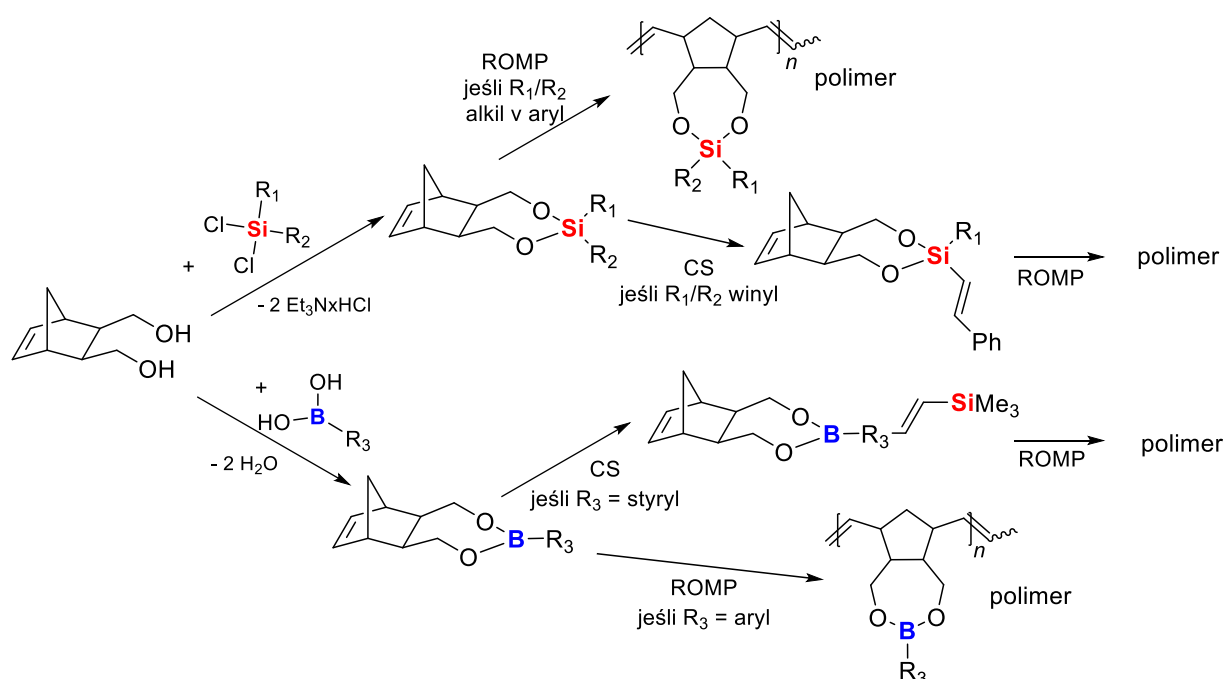
‘Żyjąca’ polimeryzacja ROMP jako efektywne narzędzie w projektowaniu nowych materiałów polimerowych norboreno-(B/Si)-pochodnychS06
W06

Mariusz Majchrzak, Jerzy Garbarek

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

mariusz.majchrzak@amu.edu.pl

Metatetyczna polimeryzacja cykloolefin typu ROMP, katalizowana kompleksami alkilidenowymi rutenu, należy do najważniejszych narzędzi katalitycznych stosowanych we współczesnej chemii metaloorganicznej oraz chemii materiałów polimerowych. Umożliwia ona syntezę m.in. liniowych, nienasyconych polimerów, których matryce mogą być udekorowane różnorodnymi grupami funkcyjnymi^{1, 2}. Materiały hybrydowe otrzymywane tą metodą znajdują zastosowanie m.in. w czujnikach chemicznych³, elektrochemii, materiałach elektrochromowych⁴, procesach separacji gazów⁵ a także w produkcji materiałów ognioodpornych⁶.



Rys. 1. Synteza i modyfikacja materiałów boro/krzemo-pochodnych.

W trakcie wykładu zostaną zaprezentowane wydajne procedury syntezy oraz katalityczne metody modyfikacji nowych materiałów molekularnych i polimerowych pochodnych norborenu, zawierających organiczne ugrupowania estrów boronowych i silio-eterów. Omówione zostaną również ich właściwości chemiczne, fizykochemiczne, elektrochemiczne oraz termiczne.

Podziękowanie: dla Narodowego Centrum Nauki (NCN) za wsparcie finansowe w ramach grantu UMO-2024/53/B/ST5/03556.

1. M. Majchrzak, P.J. Hine, E. Khosravi, Polymer (UK), 2012, 53, 5251.
2. M. Majchrzak, K. Kacprzak; M. Piętka; J. Garbarek; K. Taras-Goślińska, Polymers, 2025, 17, 1661.
3. N. Luisier, R. Scopelliti, K. Severin, Soft Matter, 2016, 12, 588.
4. W. Wen-Ming, L. Shun-Shun, I. Dong-Ming, L. Xin-Hu, S. Xiao-Li, Macromolecules, 2017, 50, (17), 6872
5. A.I. Wozniak, i inni, Polym. Chem., 2023, 14, 5274.
6. P. Yang, i inni, Materials Today Communications, 2019, 19, 186.

Funkcjonalizowane kompozyty poliestru/materiały nieorganiczne jako rusztowania do regeneracji tkanki kostno-chrzęstnej i nerwowej

Katarzyna Haraźna¹, Julia Iwaniec¹, Patryk Polanowski¹, Karina Niziołek², Dagmara Słota^{1,2}, Kamila Lis², Dominika Trager¹, Sonia Bujok³, Julita Wesołowska⁴, Martina Nevoralova⁵, Mateusz Dyląg⁶, Agnieszka Tomala¹, Agnieszka Sobczak-Kupiec¹

¹ Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Katedra Inżynierii Materiałowej, al. Jana Pawła II 37, 31-864 Kraków, Polska; e-mail: katarzyna.harazna@pk.edu.pl;

² Politechnika Krakowska, Szkoła Doktorska Politechniki Krakowskiej, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Katedra Inżynierii Materiałowej, al. Jana Pawła II 37, 31-864 Kraków, Polska;

³ Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków;

⁴ Instytut Farmakologii im. Jerzego Maja Polskiej Akademii Nauk, ul. Smętna 12, 31-343 Kraków;

⁵ Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Sciences, Heyrovského nám. 2, 162 06 Prague 6, Czech Republic;

⁶ ATMAT Sp. z o.o., ul. Siwka 17, 31-588 Kraków

Do operacyjnego leczenia małych ubytków tkanki kostno-chrzęstnej, czy nerwowej aktualnie wykorzystywane są autoprzyszczepy, allopryszczepy, jak również biomateriały. Chociaż lekarze często stosują przeszczepy autologiczne i allogeniczne w leczeniu uszkodzeń nerwów, czy tkanek kostno-chrzęstnych, terapie te mogą wiązać się z szeregiem problemów, takich jak osłabienie układu odpornościowego, powstawanie bolesnych narośli oraz utrata czucia lub ruchomości. W związku z tym, że zapobiegom operacyjnego leczenia ubytków podawane są często osoby starsze i schorowane, które borykają się z różnymi chorobami metabolicznymi powstałe rany mogą być trudne w gojeniu się, co niestety wiąże się z obniżeniem komfortu życia pacjentów. Z drugiej strony, odpowiednio skonstruowane rusztowania tkankowe, wykazujące szereg cech pozwalających na odtworzenie mikrosrodowiska panującego w obrębie regenerowanego miejsca cieszą się coraz większą popularnością. Materiały takie mogą być sporządzone zarówno z syntetycznych, jak i naturalnych biopolimerów, jak również mogą być zasuplementowane dodatkiem substancji aktywnych, czy zawierać napełniacze o określonej funkcjonalności np. bioaktywności, przewodności, czy charakteryzujące się właściwościami przeciwzapalnymi/ przeciwbakteryjnymi.

W trakcie niniejszej prezentacji zostaną zaprezentowane funkcjonalne kompozyty sporządzone z poliestrów oraz funkcyjalizowanych napełniaczy, otrzymywane z wykorzystaniem technik inżynierii materiałowej tj. Druk 3D metodą ekstruzji (FDM), liofilizacja, fotopolimeryzacja, czy odlewanie rozpuszczalnikowe. Po krótko zostaną przedstawione właściwości materiałów pozwalające na korelacje ich parametrów fizykochemicznych, strukturalnych, morfologicznych i mechanicznych z badaniami biologicznymi na liniach komórkowych w warunkach *in vitro*. W tym celu zostaną wykorzystane dwie linie komórkowe: mysich pre-osteoblastów (MC3T3-E1) oraz nerwowej (NG108-15). Przeprowadzone analizy wykazały korelacje wspomnianych parametrów z wynikami testów pośredniej i bezpośredniej cytotoksyczności, jak również bezpośredniej biokompatybilności, co zostanie zademonstrowane również dzięki obserwacjom wybarwionych struktur komórkowych m.in. jąder komórkowych, czy cytoszkieletu aktynowego. Należy jednak wziąć pod uwagę, że w celu gruntownego potwierdzenia możliwości zastosowania rusztowań w regeneracji tkanki nerwowej, czy kostnej konieczne jest również przeprowadzenie badań na odpowiednim modelu zwierzęcym *in vivo*.

Podziękowanie: Project “Hierarchical approaches for osteochondral tissue engineering”. This research was funded in whole by National Science Centre, Poland, grant no. UMO-2022/45/B/ST8/02557. Badania dotyczące tkanki nerwowej zostały częściowo sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki, Polska, nr. DEC-2024/08/X/ST11/00571, K. Haraźna dziękuje Fundacji na rzecz Nauki Polskiej za wsparcie finansowe w ramach stypendium START, Grant nr START 022.2024.



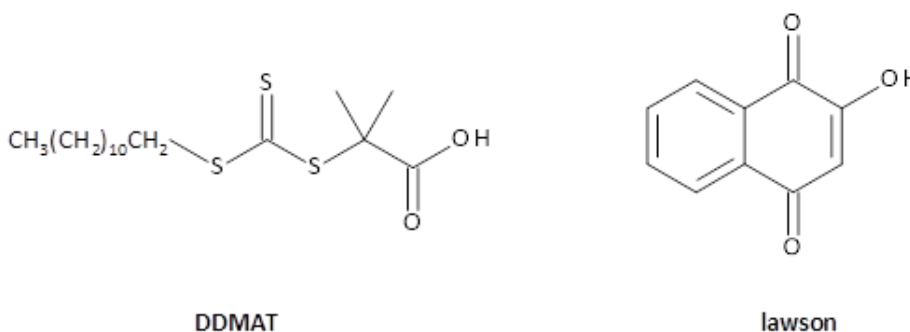
Elektrochemicznie kontrolowana polimeryzacja RAFT (eRAFT) z użyciem mediatora redoks

Paweł Błoniarz, Paweł Chmielarz

*Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej,
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów*

bloniarz@prz.edu.pl

Polimeryzacja rodnikowa z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT) ma wiele zalet, do których należą m. in. wszechstronność i uniwersalność tej metody w porównaniu do innych metod polimeryzacji rodnikowej, zapewnienie dobrej kontroli nad przebiegiem procesu oraz szeroki zakres możliwych do zastosowania monomerów. W prezentowanej pracy zastosowano polimeryzację RAFT inicjowaną elektrochemicznie (eRAFT), co prowadzi do wyeliminowania chemicznego inicjatora procesu i stanowi kolejną zaletę eRAFT, wiąże się jednak z potrzebą optymalizacji parametrów prądowych układu, aby wyeliminować możliwość przebiegu procesów ubocznych, czy bezpośredniej redukcji czynnika przeniesienia łańcucha (CTA), co prowadzić może do nieefektywnego procesu i braku produktu polimerowego. Zastosowano, zsyntetyzowany wcześniej, kwas 2-(dodecyloitiokarbonotioilolio)-2-metylopropionowy (DDMAT) jako czynnik przeniesienia łańcucha oraz występujący naturalnie w hennie (barwnik otrzymywany z rośliny *Lawsonia inermis* L.) 2-hydroksy-1,4-naftochinon (lawson) jako mediator redoks (Rys. 1).



Rys. 1. Kwas 2-(dodecylotioiokarbonotioilotio)-2-metylopropionowy (DDMAT), 2-hydroksy-1,4-naftochinon (lawson).

Zastosowanie mediatora redoks pozwoliło na uniknięcie bezpośredniej elektoredukcji CTA i przeprowadzenie efektywnych polimeryzacji RAFT inicjowanych elektrochemicznie. Otrzymano materiały polimerowe o niskim stopniu dyspersyjności, stosując szereg monomerów z grupy metakrylanów, takich jak: metakrylan metylu, metakrylan butylu, metakrylan *tert*-butylu, jak również OEGMA₃₀₀ oraz OEGMA₅₀₀. Przeprowadzono również udanie proces *chain extension*, z użyciem techniki eRAFT i wymienionych wyżej CTA oraz mediatora, w którym otrzymano produkt przyłączenia kolejnego bloku (MMA) do uzyskanego wcześniej makroinicjatora (PMMA-makroCTA), uzyskanego w procesie polimeryzacji eRAFT.

1. G. Moad, E. Rizzardo, *RAFT Polymerization Methods, Synthesis and Applications 2022*, Wiley-VCH GmbH, Weinheim, Germany
2. Y. Wang, M. Fantin, S. Park, E. Gottlieb, L. Fu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 2017, 50 (20), 7872–7879
3. L. T. Strover, A. Postma, M. D. Horne, G. Moad, *Macromolecules* 2020, 53 (23), 10315–10322
4. F. Lorandi, M. Fantin, S. Shanmugam, Y. Wang, A. A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 2019, 52 (4), 1479–1488
5. J. T. Lai, D. Filla, R. Shea, *Macromolecules* 2002, 35 (18), 6754–6756
6. Ch. H. Such i in., U.S. Patent App. Pub. No.: US 2006/0223936 A1.

Oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylate-based hydrogel with intrinsic antibacterial activity against *Pseudomonas aeruginosa*

Ahmet Çetinkaya^a, Ann-Kathrin Kissmann^b, Magdalena Lipinska^a,
Aleksandra Maciejczyk^c, Paulina Kazimierczak^c, Marta Trzaskowska^c,
Hitesh Katariya^a, Agata Przekora^c, Frank Rosenau^b, Joanna Pietrasik^a

^a*Institute of Polymer and Dye Technology, Lodz University of Technology,
Stefanowskiego 16, 90-537 Lodz, Poland*

^b*Institute of Pharmaceutical Biotechnology, Ulm University, Meyerhofstrasse 1,
89081 Ulm, Germany*

^c*Independent Unit of Tissue Engineering and Regenerative Medicine, Medical University of Lublin,
Chodzki 1, 20-093 Lublin, Poland*

Wound dressings serve as the primary barrier against potentially life-threatening infections. Ideal materials should combine high effectiveness with straightforward manufacturing and ease of use. Polymers containing quaternary ammonium salt groups offer strong antimicrobial properties, including activity against drug-resistant strains.

In this study, we introduce a novel wound dressing material that is both easy to apply and fabricate¹. It is based on well-defined copolymers of oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (OEGMA) and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA), which undergo quaternization with alkyl halide. The obtained material is highly biocompatible with human dermal fibroblasts and exhibits strong antibacterial effects against *Pseudomonas aeruginosa*, a common cause of hospital-acquired infections.

The material effectively inhibits biofilm formation at both early and mature stages and kills planktonic bacteria upon contact. Rheological analysis confirmed favorable viscoelastic properties in both dry and swollen states. The hydrogels' outstanding biological activity and suitable mechanical performance highlight their potential as innovative wound dressing materials offering durable, contact-based antimicrobial action.

Acknowledgement: This study was conducted as a part of a project funded by the National Science Center (NCN), Poland (Grant UMO-2020/39/I/ST5/02108)

1. A. Çetinkaya, A-K. Kissmann, M. Lipinska, M. Trzaskowska, J. Duniec, H. Katariya, M. Slouf, T. Herberger, T. Weil, A. Przekora, F. Rosenau, J. Pietrasik, *European Polymer Journal* 2024, 205, 112758

Oligomery tiofenu jako innowacyjne fotoreduktory: synteza oraz badania nad zastosowaniem w systemach fotoinicjacyjnychKatarzyna Wolny¹, Filip Petko^{1,2}, Andrzej Świeży^{1,2}, Joanna Ortyl^{1,2,3}¹*Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków,*²*Photo HiTech, ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków, Polska*³*Photo4Chem, ul. Lea 114, 30-348 Kraków, Polska,*

katarzyna.wolny@student.pk.edu.pl

Fotoreduktor to związek chemiczny, którego właściwości redoks ulegają znacznej zmianie w stanie wzbudzony. Po pochłonięciu fotonu (najczęściej z zakresu UV-A lub widzialnego), cząsteczka fotoreduktora przechodzi we wzbudzony stan singletowy lub tripletowy o znacznie podwyższonej energii a tym samym zwiększonych właściwościach redukujących. W takiej formie jest w stanie efektywnie przekazywać elektron innej cząsteczce (akceptorowi) prowadząc do jej redukcji. Efekt jest szeroko wykorzystywany w syntezie organicznej i badaniach materiałowych. Gdy akceptorem jest inicjator polimeryzacji (np. sól jodoniowa), proces fotoredukcji inicjuje procesy polimeryzacji rodnikowej oraz kationowej.

Szczególne interesującą grupę potencjalnych fotoreduktorów stanowią pochodne tiofenu, zwłaszcza w postaci oligomerów (np. bitiofen lub tertiofen). Związki te znane są jako wydajne fotoreduktory. Rozszerzenie ich układu wiązań sprzężonych z zastosowaniem wiązań podwójnych oraz pierścieniu aromatycznych umożliwia aktywację tych związków światłem o niższej energii. W stanie podstawowym tiofenu wykazują umiarkowane właściwości redukcyjne, jednak pod wpływem wzbudzenia ich zdolność do przekazywania elektronów ulega znacznemu zwiększeniu.

W pracy przedstawiono badania dotyczące między innymi właściwości spektroskopowych i elektrochemicznych w szczególności pomiar widm absorpcji i fotolizy oraz pomiary woltamperometryczne. Przeprowadzono również badania kinetyki reakcji fotopolimeryzacji rodnikowej i kationowej z udziałem nowych pochodnych tiofenu jako sensybilizatory soli jodoniowych z wykorzystaniem metody *Real-Time FT-IR*.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu PRELUDIUM, grant nr 2021/41/N/ST5/04454

1. J. Pączkowski, Wydawnictwo Naukowe UMK 2003,

2. Xiao Huang, Li Yang, Jonas Bergquist, Maria Stromme, Adolf Gogoll, Martin Sjodin, J. Phys. Chem. C 2015, 119, 49, 27247-27254



Postęp w wytwarzaniu scaffoldów polimerowych

Konrad Szustakiewicz, Bartłomiej Kryszak, Michał Grzymajło,
Małgorzata Gazińska, Ewelina Ortyl

*Katedra Inżynierii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

Scaffoldy polimerowe stanowią jeden z fundamentów współczesnej inżynierii tkankowej, szczególnie w kontekście regeneracji tkanki kostnej, gdzie odgrywają rolę tymczasowego rusztowania wspierającego adhezję, proliferację oraz różnicowanie komórek osteogennych. Postęp w dziedzinie materiałów i technologii wytwarzania scaffoldów umożliwia projektowanie struktur o wysokiej biogodności, kontrolowanej biodegradowalności oraz odpowiednich właściwościach mechanicznych [1]. Jedną z obiecujących technik formowania trójwymiarowych, porowatych struktur jest indukowana termicznie separacja faz - Thermally Induced Phase Separation (TIPS). Metoda ta pozwala na uzyskanie scaffoldów o zdefiniowanej porowatości i mikrostrukturze, sprzyjającej migracji komórek oraz tworzeniu unaczynionej tkanki kostnej [2]. Co istotne, wielkość porów może być dodatkowo kontrolowana poprzez zastosowanie ziaren chlorku sodu (NaCl) o określonej wielkości (np. 600 mikronów). Ziarna soli po wypłukaniu tworzą przestrzenie umożliwiające przepływ substancji odżywczych, a także ułatwiają penetrację komórek [3].

Jednym z głównych wyzwań związanych z metodą TIPS pozostaje jednak niewystarczająca połączenie między porami (tzw. *interconnectivity*), które może ograniczać efektywną dyfuzję składników odżywczych komórek, a tym samym wpływać negatywnie na szybkość regeneracji tkanki [4]. Problem ten można rozwiązać na dwa sposoby: 1) poprzez zastosowanie mieszaniny dwóch niemieszających się polimerów, w której powstaje tzw. co-continuous phase – w takim układzie jedna z faz może zostać selektywnie usunięta, co skutkuje uzyskaniem lepiej połączonej struktury porowatej [5]; 2) poprzez połączenie metody TIPS z technologią druku 3D, co umożliwia tworzenie scaffoldów o złożonej architekturze i kontrolowanej interkonektywności zarówno w mikro-, jak i makroskali [6].

Dzięki tym rozwiązaniom możliwe jest projektowanie zaawansowanych, wielofunkcyjnych scaffoldów dostosowanych do specyficznych potrzeb regeneracyjnych. W niniejszej pracy przedstawiono najnowsze osiągnięcia w zakresie projektowania scaffoldów polimerowych do regeneracji kości, ze szczególnym uwzględnieniem techniki TIPS i druku 3D, jej zalet, ograniczeń oraz potencjalnych kierunków rozwoju.

Podziękowanie: Badania były realizowane w ramach projektów: POIR.04.04.00-00-16D7/18 oraz TECHMATSTRATEG2/406384/7/NCBR/2019.

1. Langer, R., & Vacanti, J. P. (1993). *Tissue engineering*. Science, 260(5110), 920–926.
2. Ma, P. X. (2004). *Scaffolds for tissue fabrication*. Materials Today, 7(5), 30–40.
3. Zhang, H., & Ma, P. X. (1999). *Porous poly(L-lactic acid)/apatite composites created by biomimetic process*. Journal of Biomedical Materials Research, 45(4), 285–293.
4. Ma, P. X., & Zhang, R. (1999). *Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix*. Journal of Biomedical Materials Research, 46(1), 60–72.
5. Guariano V., Guaccio A., Ambrosio L. Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics, 9 (1), 34-39.
6. Chimene, D., et al. (2020). *Advanced bioinks for 3D printing: A materials science perspective*. Annals of Biomedical Engineering, 48(1), 3–15.

Hierarchical Self-Assembly of Sequence-Defined Oligourethanes Modulated by Stereocontrol

Eduardo Castellanos, Róża Szweda

Center for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University,
Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614, Poznań, Poland.

eduardo.castellanos@amu.edu.pl.

Hierarchical self-assembly is one of the most effective approaches for the preparation of functional and smart systems.¹ This process is well established in biological systems, as exemplified by the formation of the quaternary structure of proteins or DNA double helix.¹ However, the control of the hierarchical assemblies requires precise molecular design and stereocontrol to understand the non-covalent interactions involved in the process.¹ In this context, sequence-defined molecules as building blocks of complex architectures are one of the most interesting strategies to be explored.²

Polyurethanes are a family of polymers linked by a carbamate unit with extensive applications across global industries, due to their structural features and chemical stability.³ These properties, along with their synthetic versatility, make polyurethanes promising candidates as protein analogs in abiotic systems. In this sense, some examples of sequence-defined polyurethanes have been reported recently by our group, marking the beginning of a new generation of urethane-based functional systems.⁴ In this work, we prepared sequence-defined oligourethanes using chiral monomers as building blocks for assembled structures (Figure 1a). Moreover, we investigated how modifying the absolute configuration of the stereocenters modulates their self-assembly behavior. In one case, spectroscopic and microscopic characterization in organic solvents revealed the formation of fibrillar structures from folded oligourethanes, which evolve upon external stimuli to 3D networks forming supramolecular gels indicative of a hierarchical self-assembly (Figure 1b). These results highlight the stereocontrolled sequence-defined oligourethanes as promising candidates for the development of novel functional systems.

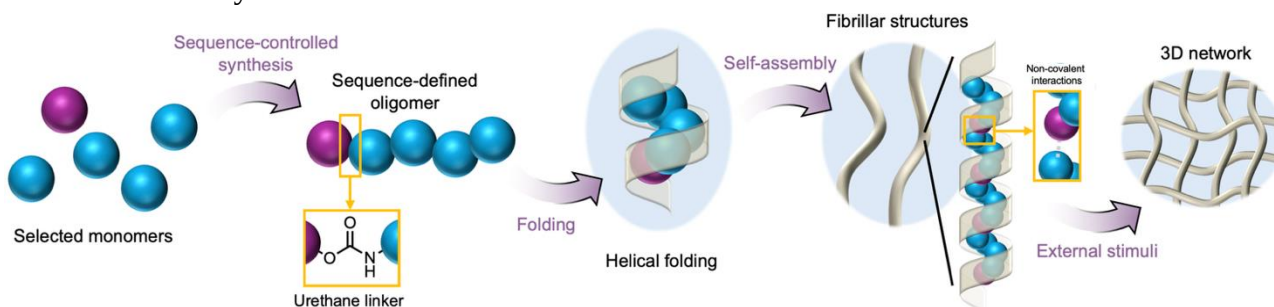


Fig. 1. Schematic representation of the steps involved in hierarchical self-assembly for sequence-defined oligourethanes.

Acknowledgements: This research was funded by the Polish National Science Center (Project OPUS LAP No 2021/43/I/ST4/01294) and by the European Research Council (Project ERC StG 101116700).

1. a) L. Shao, D. Hu, S. -L. Zheng, T. K. H. Trinh, W. Zhou, H. Wang, Y. Zong, C. Li, C. -L. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 63, e202403263; b) Y. Sang, M. Liu, *Chem. Sci.* 2022, 13, 633-656.
2. a) J. -F. Lutz, M. Ouchi, D. R. Liu, M. Sawamoto, *Science* 2013, 341, 1238149; b) R. Szweda, *Prog. Polym. Sci.* 2023, 145, 101737; c) J. -F. Lutz, *Eur. Polym. J.* 2023, 1991, 112465.
3. S. Wu, S. Ma, Q. Zhang, C. Yang, *Polymer* 2025, 327, 128361.
4. a) W. Forysiak, S. Kozub, Ł. John, R. Szweda, *Polym. Chem.* 2022, 13, 2980-2987; b) P. Cwynar, P. Pasikowski, R. Szweda, *Eur. Polym. J.* 2023, 182, 111706; c) M. Szatko, W. Forysiak, S. Kozub, T. Andruniów, R. Szweda, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2024, 10, 3723-3738.

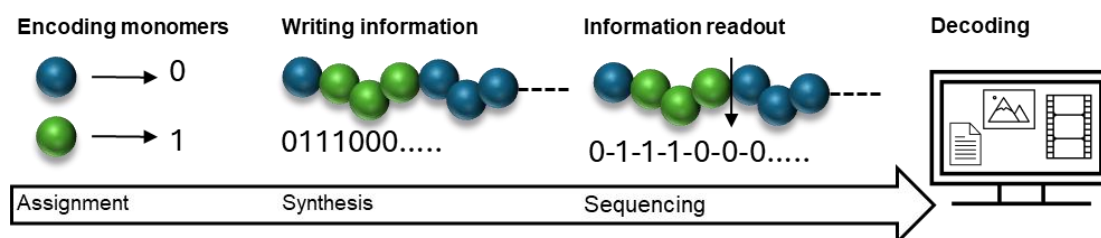
Polimery do przechowywania informacji cyfrowej – porównanie kwasów nukleinowych oraz polimerów abiotycznych

Wojciech Dudziak^a, Róża Szweda

Centrum Zaawansowanych Technologii UAM, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 60-614 Poznań

wojciech.dudziak@amu.edu.pl

Według prognoz, globalne zapotrzebowanie na przechowywanie danych przekroczy niedługo możliwości nośników tradycyjnych, w związku z czym trwają prace nad alternatywnymi rozwiązaniami¹. Jednym z pomysłów jest zapis informacji w sekwencji polimeru poprzez przypisanie wartości binarnych poszczególnym monomerom, a następnie synteza polimeru odpowiadającego kodowi binarnemu, kodującemu dane informacje (rys.1). Odczyt danych polega zatem na stwierdzeniu kolejności monomerów w łańcuchu. Gęstość informacji, jaką można uzyskać dzięki *de facto* zapisie informacji na cząsteczkach chemicznych jest o rzędy wielkości większa niż w przypadku nośników tradycyjnych, a do tego polimery mają potencjał być dużo trwalsze od dysków twardych i wymagać dużo mniejszego wydatku energetycznego przy długotrwałym przechowywaniu^{1,2,3,4}.



Rys. 1. Schemat ideowy zapisu informacji w polimerach o zdefiniowanej sekwencji⁵.

DNA było pierwszym polimerem użytym do przechowywania danych z uwagi na dostępność rozbudowanej i dokładnej metodologii syntezy i sekwencjonowania. Problemem jest jednak koszt, który dla DNA jest obecnie zbyt wysoki dla komercyjnego wdrożenia^{1,2,3}. Stosunkowo szybko pojawiły się także badania nad wykorzystaniem innych, abiotycznych polimerów. Metodologia syntezy polimerów o zdefiniowanej sekwencji jest dopiero rozwijana, ale są one potencjalnie dużo trwalsze od DNA i mniej kosztowne⁴. Ponadto są nieograniczone przez cztery zasady azotowe i mogą korzystać z większej biblioteki monomerów, co skutkuje kodowaniem większej liczby bitów na mer, zwielfokratniając tym samym jeszcze bardziej gęstość informacji. Problemem jest jednak sekwencjonowanie, realizowane najczęściej za pomocą tandemowej spektrometrii mas, która jest metodą czasochłonną i kosztowną⁴.

Na wystąpieniu przedstawiona zostanie analiza porównawcza DNA oraz abiotycznych polimerów do przechowywania danych na podstawie dostępnych danych. Różne układy polimerowe zostaną porównane pod względem teoretycznej gęstości informacji, szybkości ich syntezy i sekwencjonowania, itp. Przedstawione i omówione zostaną także wstępne wnioski odnośnie wdrożenia polimerów, opracowywanych przez nasz zespół, jako przyszłych nośników danych.

1. A. Extance, Nature. 2016, 537, 7618.
2. G. M. Church et al., Science. 2012, 337, 6102.
3. N. Goldman et al., Nature. 494, 7435.
4. J-F. Lutz, Acc Chem Res. 2013, 46:2696-705.
5. Publikacja w przygotowaniu

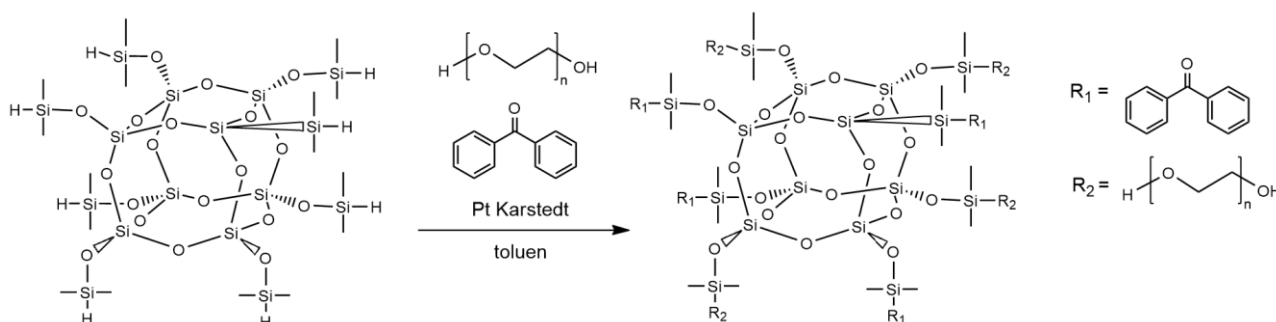
Pochodne krzemoorganiczne jako blokery UV polilaktydu (PLA)Julia Walińska¹, Bogna Sztorch²¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,²Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

julwal19@st.amu.edu.pl

Wraz ze wzrostem świadomości ekologicznej coraz większym zainteresowaniem cieszy się polilaktyd (PLA) – biodegradowalny, termoplastyczny polimer wytwarzany z naturalnych surowców skrobiowych, który jest powszechnie stosowany w technice druku 3D metodą FDM/FFF, a także w medycynie, farmacji czy przemyśle opakowaniowym [1]. Materiał ten jest jednak wrażliwy na oddziaływanie promieniowania UV przez co znacznie ograniczona jest możliwość stosowania go w warunkach narażenia na czynniki atmosferyczne ze względu na pogarszające się właściwości mechaniczne na skutek degradacji struktury molekularnej polimeru [1, 2].

Niezbędne staje się więc opracowanie takich modyfikatorów, które znacząco wpłyną na poprawę odporności polilaktydu na fotodegradację, co stanowi obecnie jeden z kluczowych problemów w zakresie zastosowania tego materiału. Dotychczas prowadzono badania nad zastosowaniem związków krzemoorganicznych w połączeniu z napelniającymi (m.in. tlenkiem cynku, proszkiem bambusowym [3] czy ligniną [4]), jako blokerów UV.

Związki krzemoorganiczne, m.in. poliedryczne oligomeryczne silseskwioxany, które po podstawieniu odpowiednimi grupami organicznymi mogą znacznie wpływać na właściwości modyfikowanego nimi tworzywa [5]. Benzofenon i jego pochodne są powszechnie wykorzystywane jako filtry UV ze względu na ich zdolność do absorbowania tego typu promieniowania [6].



Rys. 1. Schemat reakcji hydrosililowania prowadzącej do otrzymania pochodnej wodorosferokrzemianu.

Podziękowanie: Badania prowadzono w ramach projektu Study@research nr 155/34/UAM/0071.

1. S. Farah, S et al. Adv. Drug Deliv. Rev. 2016, 107, 367–39
2. M. Wanget al. J. Colloid Interface Sci. 2019, 537, 91–100
3. B. Huet al. Ind. Crops Prod. 2023, 192, 116133–116133
4. Cao, X.; et al. Int. J. Biol. Macromol. 2021, 188, 323–332.
5. J. Chruściel et al. Polym.-Plast. Technol. Eng. 2015, 41, 67–121
6. B. Corrêa et al. J. Phys. Chem. A, 2012, 116, 45, 10927–33

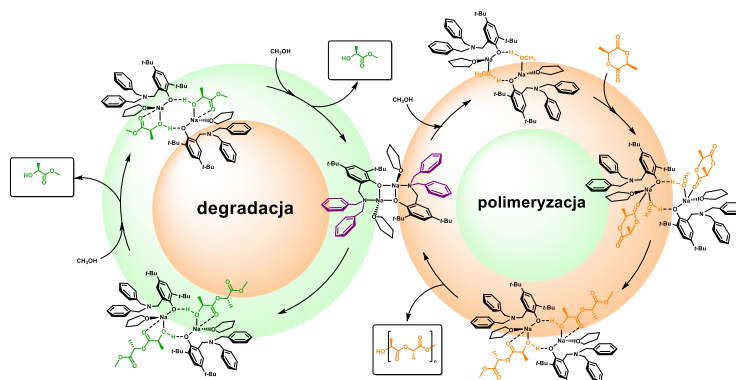
Katalityczne procesy polimeryzacji laktydu i depolimeryzacji polilaktydu

Jolanta Ejfler, Edyta Nizioł

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

jolanta.ejfler@uwr.edu.pl

Zielone technologie produkcji eko-polimerów oraz stale rosnący ich potencjał aplikacyjny zdecydowanie wpływały na rozwój badań głównie procesów polimeryzacji. W tym aspekcie istotne były poszukiwania ekologicznych katalizatorów, które kontrolują reakcję polimeryzacji i mikrostrukturę łańcucha. Waloryzacja odpadów polimerowych generuje nowy trend skoncentrowany na procesie upcyklingu produktów degradacji polimerów. Dlatego, obecnie najbardziej poszukiwane są katalizatory z funkcją kontrolowanej zmiany aktywności z procesu polimeryzacji do degradacji polimeru. Ostatnie nasze projekty dotyczyły opracowania związków sodu charakteryzujących się takim dwutorowym działaniem. Badania teoretyczne zastosowano do modelowania formy aktywnej katalizatora, o uniwersalnej strukturze zdolnej do koordynacji monomeru lub polimeru. Optymalny motyw strukturalny to pseudo dimer z ośmioczłonowym metalacyklem stabilizowanym wiązaniem wodorowym, Rys.1. Ten wynik wskazał nową propozycję semi-dwucentrowego mechanizmu ROP cyklicznych estrów, który został potwierdzony badaniami eksperymentalnymi.



Rys. 1. Struktura i mechanizm działania dwutorowego katalizatora aktywnego w procesie polimeryzacji ROP laktydu i depolimeryzacji polilaktydu

Ten sam katalizator jest aktywny w procesie degradacji PLA, poprzez precyzyjne, kontrolowane cięcie łańcucha powstają mleczany alkilowe.

Spójność wyników badań teoretycznych i eksperymentalnych umożliwia racjonalne projektowanie nowych dwutorowych katalizatorów z funkcją przełączania aktywności. Zastosowanie badań modelowych DFT odgrywa kluczową rolę w precyzyjnym określaniu relacji struktura-reaktywność.

1. E. Nizioł, D. Jędrzkiewicz, A. Wiencierz, W. Paś, D. Trybuła, W. Zierkiewicz, A. Marszałek-Harych, J. Ejfler, Inorg. Chem. Front. 2023, 10, 1076-1090.
2. E. Nizioł, A. Marszałek-Harych, W. Zierkiewicz, Ł. John, J. Ejfler, Dalton Trans, 2024, 53, 12893-12004.

Analiza wpływu sekwencji merów i stereochemii na właściwości oligourethanówWeronika Forysiak-Płoszka^a, Łukasz John^a, Róża Szweda^{b*}^a Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław^b Uniwersytet Adama Mickiewicza, Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań

weronika.forysiak@uwr.edu.pl

Naturalne biopolimery, takie jak białka, posiadają zdolność do samoorganizacji w złożone formy, a ich pierwszorzędowa struktura determinuje powstające motywy przestrzenne. Kluczowy wpływ na właściwości i funkcje białek ma kolejność aminokwasów w łańcuchu. Jednym z obiecujących podejść do sterowania właściwościami polimerów jest precyzyjna kontrola składu i sekwencji monomerów w makrocząsteczkach. W ostatnich latach opracowano metody syntezy polimerów o jednorodnej strukturze i ściśle określonej sekwencji monomerycznej [1, 2], głównie oparte na iteracyjnej syntezie na nośniku stałym [2] lub w roztworze [3, 4]. Obie te techniki mają jednak swoje ograniczenia, a zakres możliwości kontroli właściwości abiotycznych makrocząsteczek poprzez modulację ich sekwencji i stereochemii pozostaje wciąż otwartym zagadnieniem.

W niniejszych badaniach opracowaliśmy zoptymalizowany i skalowalny protokół syntezy w roztworze oligourethanów o zdefiniowanej sekwencji monomerycznej. Otrzymane materiały charakteryzowały się wysoką czystością i dobrą wydajnością. Następnie wykorzystaliśmy je jako modele do analizy wpływu sekwencji oraz stereokontroli na właściwości termiczne oligourethanów zbudowanych z czterech i ośmiu monomerów. Wyniki pokazują, że modyfikacja struktury oligokarbaminianów, w tym zmiana sekwencji monomerów oraz rozmieszczenia stereocentrów, znacząco oddziałuje na ich właściwości termiczne. Dotychczasowe badania wskazują również, że wprowadzenie chiralności poprzez zastosowanie różnych izomerów konstytucyjnych stanowi skuteczne narzędzie do programowania tych właściwości. Ma to kluczowe znaczenie w kontekście zastosowań materiałowych.

Stereokontrola ma również wpływ na siłę i selektywność wiązania oligomerów z ligandami, takimi jak bisfenol A. W ramach badań przeanalizowano oligomery o zdefiniowanej sekwencji pod kątem ich zdolności do tworzenia specyficznych interakcji z tym ligandem. Zastosowano symulacje dynamiki molekularnej oraz szereg metod eksperymentalnych, wykazując, że zmiany w sekwencji centrów chiralności istotnie wpływają na strukturę tworzonych kompleksów oraz siłę oddziaływań ligand-oligomer. Zgodność wyników obliczeniowych z danymi eksperymentalnymi potwierdza skuteczność opracowanej metodologii. Badane oligomery wykazują zatem potencjał jako syntetyczne receptory w zastosowaniach sensorycznych, dzięki zdolności do rozpoznawania specyficznych ligandów.

Podziękowanie: Autorzy serdecznie dziękują Narodowemu Centrum Nauki, granty nr 2021/42/E/ST4/00010, oraz 2018/31/D/ST5/01365 za wsparcie finansowe.

[1] E. Laurent, R. Szweda, J.F. Lutz, *Macromol. Mater. Eng.*, 2022, (eds N. Hadjichristidis, Y. Gnanou, K. Matyjaszewski and M. Muthukumar)

[2] J.-F. Lutz, M. Ouchi, D. R. Liu, M. Sawamoto, *Science*, 2013, 341, 1238149-1238149

[3] W. Forysiak, S. Kozub, Ł. John, R. Szweda, *Polym. Chem.*, 2022, 13, 2980-2987

[4] W. Forysiak, A. Lizak, R. Szweda, *ChemPhysChem*, 2024, e202400366

Badanie przydatności systemów fotoinicjujących zawierających sprzężone wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne dedykowanych do procesów fotopolimeryzacji w druku 3D

Kacper Piskorz¹, Katarzyna Starzak¹, Małgorzata Noworyta¹, Agnieszka Sysło¹,
Krzysztof Bartkowski², Zahra Badri², Sukhvinder Dhiman², Marcin Lindner²,
Cina Foroutan-Nejad², Konrad Cyprych³, Joanna Ortyl^{1,4,5}.

¹ *Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii I Technologii Chemicznej,
Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska*

² *Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Marcina Kasprzaka 44/52,
01-224 Warszawa, Polska*

³ *Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław, Polska*

⁴ *Photo HiTech Sp. z o.o., Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków, Polska*

⁵ *Photo4Chem Sp. z o.o., Juliusza Lea 114 / 416A, 416B, 30-133 Kraków, Polska*

kpiskorz.p3@wp.pl, joanna.ortyl@photohitech.com

Fotopolimeryzacja inicjowana światłem, umożliwiającą tworzenie sieci polimerowej, odgrywa istotną rolę w takich sektorach jak powłoki, kompozyty stomatologiczne, tusze czy płyty drukarskie, a także w obszarach mikroelektroniki i inżynierii materiałowej. Niezbędnym składnikiem tego procesu jest fotoinicjator dopasowany do długości fali stosowanego źródła światła. Wraz z rozwojem materiałoznawstwa i technologii druku 3D, gdzie często korzysta się ze źródeł emitujących w zakresie 405–450 nm, wzrasta zapotrzebowanie na fotoinicjatory zdolne do absorpcji w obszarze światła widzialnego.

Tradycyjne fotoinicjatory napotykać jednak na ograniczenia związane z wąskim zakresem absorpcji i niewystarczającą początkową wydajnością kwantową. Aby poszerzyć spektrum działania, stosuje się systemy z fotoucuzalaczami, które umożliwiają przejmowanie energii świetlnej o dłuższych długościach fali. Obecne badania koncentrują się głównie na opracowaniu wydajnych układów fotoinicjujących, wykorzystujących barwniki organiczne jako fotoucuzalacze wraz z odpowiednimi koinicjatorami.

W niniejszej pracy zaprezentowano badania nad systemami fotoinicjującymi absorbującymi światło widzialne sięgające niemal do 600 nm. Przeprowadzono analizy spektroskopowe w celu oceny własności optycznych tych układów oraz zastosowano technikę FT-IR do monitorowania kinetyki fotopolimeryzacji. Dodatkowo omówiono potencjalne możliwości wykorzystania opracowanych systemów w technologii druku 3D.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) w ramach projektu OPUS, numer umowy 2021/41/B/ST5/04533.

1. M. Kaur, A.K. Srivastava, Photopolymerization: A review, Taylor & Francis Group, 2002.

2. E. Andrzejewska, Free Radical Photopolymerization of Multifunctional Monomers, Three-Dimensional Microfabr. Using Two-Phot. Polym. Fundam. Technol. Appl. (2016) 62–81.

3. J. Pączkowski, Fotochemia polimerów : teoria i zastosowanie : praca zbiorowa / pod red. Jerzego Pączkowskiego ; Uniwersytet Mikołaja Kopernika., Fotochemia Polim. Teor. i Zastos. Pr. Zbior. (2003).



Nowe możliwości dla zrównoważonej syntezy materiałów poliuretanowych – potencjał polikondensacji w stanie stałym

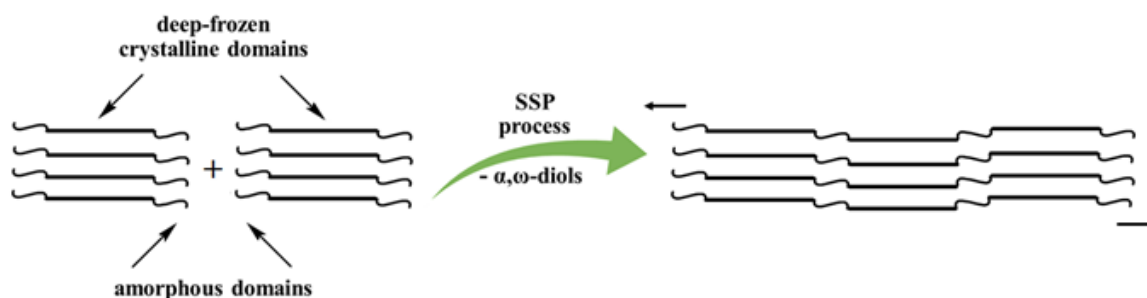
Dominik Wołosz

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Warszawa, Polska

dominik.wolosz@pw.edu.pl

W przeciwieństwie do konwencjonalnych poliuretanów (PU), te bezizocyjanianowe (NIPU) są syntezowane z pochodnych CO₂, ograniczając stosowanie toksycznych reagentów. W literaturze wyróżnia się dwie zasadnicze metody syntezy NIPU – polikondensację biskarbaminianów z poliolami^{1,2} oraz poliaddycję stopniową bis(cyklicznych węglanów) z (di)aminami.³ NIPU otrzymane metodą polikondensacji wykazują zbliżoną strukturę do klasycznych PU, a ich właściwości mogą być łatwo dopasowane do wymagań aplikacyjnych. Jednakże reakcja polikondensacji przebiegająca w stopie prowadzi do znacznego wzrostu lepkości, który ogranicza możliwość dalszego przebiegu reakcji oraz osiągnięcia dużej masy molowej.

W odpowiedzi na powyższe ograniczenia, celem badań było opracowanie innowacyjnej metody syntezy NIPU, umożliwiającej kontynuowanie reakcji pomimo znacznej lepkości układu. W przypadku semi-krystalicznych NIPU, cel ten osiągnięto poprzez przeprowadzenie polikondensacji w stanie stałym, w temperaturze pozwalającej unieruchomić fazę krystaliczną oraz zwiększyć ruchliwość fazy amorficznej (Rys. 1). Prepolimer NIPU o odpowiednich właściwościach termicznych i strukturalnych był najpierw otrzymywany metodą polikondensacji w stopie, następnie rozdrabniany, krystalizowany i poddawany dalszej polikondensacji w stanie stałym.



Rys. 1. Schematyczny przebieg reakcji polikondensacji w stanie stałym.

Kluczowym elementem badań było szczegółowe zrozumienie mechanizmu reakcji poprzez analizę struktury destylatów, a także zbadanie wpływu rozmiaru rozmiaru cząstek prepolimeru oraz temperatury procesu na przebieg reakcji w fazie stałej. Struktura destylatów została zbadana za pomocą spektroskopii ¹H NMR, natomiast strukturę oraz właściwości otrzymanych produktów zbadano z wykorzystaniem spektroskopii NMR i FT-IR, chromatografii żelowej, skaningowej kalorymetrii różnicowej, analizy termogravimetrycznej oraz testów (termo)mechanicznych.

Podziękowanie: Badania zrealizowano w ramach projektu badawczego Young PW 504/04496/1020/45.010021 finansowanego przez Program Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza (IDUB, Politechnika Warszawska). Badania zrealizowano dzięki wsparciu Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej w ramach Stypendium START dla wybitnych młodych badaczy.

1. D. Wołosz*, P.G. Parzuchowski, K. Rolińska, *Macromolecules*, 2022, **55** (12), 4995-5008.
2. D. Wołosz*, P.G. Parzuchowski, *Polymer*, 2022, **254**, 125026.
3. Wołosz*, A. M. Fage, P. G. Parzuchowski, A. Świderska, R. Brull, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, **10** (35), 11627-11640.

Jak inżynieria zaawansowanych materiałów polimerowych może wspierać ich projektowanie w kontekście zrównoważonego rozwoju?

Marek Kowalczyk, Joanna Rydz

*Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk
M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-800 Zabrze*

mkowalczyk@cmpw-pan.pl

Nowatorskie podejście, czyli inżynieria odpowiedzialności w zakresie zaawansowanych materiałów polimerowych, skupia się na ocenie i zrozumieniu relacji między strukturą, właściwościami i zachowaniem materiałów przed, w trakcie oraz po ich praktycznym zastosowaniu. Takie podejście wspiera projektowanie, umożliwiając lepsze poznanie dynamiki polimerów w różnych warunkach i zastosowaniach, a także identyfikację potencjalnych czynników ryzyka awarii.

Dzięki tej wiedzy możliwe jest tworzenie bardziej wytrzymałych, niezawodnych i trwałych produktów oraz opracowywanie nowych materiałów o ulepszonych właściwościach. Analiza ścieżek degradacji polimerów w różnych warunkach, takich jak zmienna temperatura, wilgotność czy kontakt z chemikaliami i symulantami (np. składnikami żywności lub kosmetyków), pozwala identyfikować przyczyny awarii i czynniki prowadzące do degradacji lub uszkodzeń.

Inżynieria odpowiedzialności przyczynia się do poprawy wydajności poprzez świadome podejście do wyboru i projektowania materiałów, uwzględniając ich strukturę, właściwości oraz słabe punkty. Dzięki temu można unikać awarii poprzez zastosowanie odpowiednich polimerów, dostosowanych do specyficznych zastosowań. [1,2]

Polimery (bio)degradowalne, stanowiące alternatywę dla konwencjonalnych tworzyw sztucznych, odgrywają kluczową rolę w kontekście zrównoważonego rozwoju i nowych zastosowań proekologicznych. Tego rodzaju materiały wpisują się również w strategię Komisji Europejskiej „Materiały zaawansowane na rzecz wiodącej pozycji w przemyśle”, mającą na celu wspieranie badań, rozwoju i zastosowania innowacyjnych materiałów w różnych sektorach. Celem tej inicjatywy jest zwiększenie konkurencyjności Europy, tworzenie nowych miejsc pracy oraz stymulowanie innowacji poprzez wykorzystanie potencjału zaawansowanych materiałów, takich jak nanomateriały, inteligentne materiały oraz (bio)degradowalne polimery.[3]

Zaprezentowane zostaną wyniki badań nad biodegradowalnymi polimerami, które mogą znaleźć zastosowanie w sektorach takich jak opakowania i opieka zdrowotna.

Podziękowanie: Praca była współfinansowana z programu badań naukowych i innowacji "Horyzont 2020" Unii Europejskiej w ramach umowy o grant Marie Skłodowska-Curie nr 872152, projekt GREEN-MAP oraz projektu międzynarodowego współfinansowanego ze środków programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego pn. „PMW” w latach 2020-2023; umowa nr 5092/H2020/2020/2.

[1] Rydz J., Sikorska W., Musioł M., Janeczek H., Włodarczyk J., Misiurska-Marczak M., Łęczycka J., Kowalczyk M., 2019. 3D-Printed polyester-based prototypes for cosmetic applications – Future directions at the forensic engineering of advanced polymeric materials, *Materials* 12(6), 994.

[2] Rydz J., Wolna-Stypka K., Adamus G., Janeczek H., Musioł M., Sobota M., Marcinkowski A., Krzan A., Kowalczyk M., 2015. Forensic engineering of advanced polymeric materials. Part 1 – degradation studies of polylactide blends with atactic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] in paraffin, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 29(2) 247-259.

[3] COM(2024) 98 final, Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, Advanced Materials for Industrial Leadership.



Funkcjonalne kompozyty P(3HO)/LDH-tokoferol jako alternatywa dla tradycyjnych materiałów opakowaniowych

Maciej Guzik¹, Katarzyna Harażna^{1,2}, Klaudyna Grzela^{3,4}, Karolina Stępień-Hołubczat⁵, Hynek Beneš⁶, Jiří Hodan⁶, Martina Nevoralová⁶, Gabriela Santos Medeiros⁶, Sonia Bujok^{1,6}

¹ Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, Polska Akademia Nauk, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska

² Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Krakowska, al. Jana Pawła II 37, 31-864 Kraków, Polska

³ Sieć Badawcza Łukasiewicz – Krakowski Instytut Technologiczny, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków, Polska

⁴ Szkoła Doktorska Politechniki Krakowskiej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska

⁵ Katedra Mikrobiologii Farmaceutycznej, Warszawski Uniwersytet Medyczny, ul. Żwirki i Wigury 61, 02-091 Warszawa, Polska

⁶ Instytut Chemii Makrocząsteczek, Česká Akademia Nauk, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praga 6, Czechy.

Rosnące zainteresowanie biodegradowalnymi materiałami opakowaniowymi wynika z potrzeby ograniczenia negatywnego wpływu tworzyw sztucznych na środowisko. W prezentowanej pracy po raz pierwszy wykorzystano poli(3-hydroksyoctanian) (P(3HO)) jako jedyny składnik matrycy polimerowej w aktywnych foliach kompozytowych zawierających warstwowe podwójne wodorotlenki (LDH) modyfikowane α -tokoferolem (toc, witaminą E). Otrzymane kompozyty zawierające Zn/Al-toc oraz Ca/Al-toc przygotowano metodą odlewania z roztworu, a następnie poddano kompleksowej charakterystyce strukturalnej, mechanicznej, barierowej, termicznej oraz biologicznej.

Analiza barierowa wykazała, że folie zawierające 4% wag. nanocząstek Zn/Al-toc oraz Ca/Al-toc charakteryzują się przepuszczalnością pary wodnej i tlenu odpowiadającą wymaganiom dla opakowań owoców i warzyw. Obecność modyfikowanego napełniacza poprawiła również jednorodność mikrostruktury kompozytów, co przełożyło się na zmniejszenie liczby defektów i wzrost stopnia krystaliczności. Badania mechaniczne potwierdziły, że dodatki nie pogarszają elastyczności folii, zachowując ich funkcjonalność w kontekście opakowań giętkich.

Ponadto, zaobserwowano istotną aktywność przeciwdrobnoustrojową w stosunku do bakterii Gram-dodatnich (*Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*) w kompozytach z dodatkiem Zn/Al-toc oraz Ca/Al-toc. Testy z użyciem truskawek jako modelowego produktu spożywczego wykazały, że folia z P(3HO) i 4% Zn/Al-toc pozwala na utrzymanie wyższego poziomu polifenoli po 6 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej, w porównaniu z opakowaniem komercyjnym z polipropylenu.

Uzyskane wyniki potwierdzają potencjał opracowanych kompozytów jako funkcjonalnych, aktywnych materiałów opakowaniowych nowej generacji, łączących biodegradowalność z właściwościami ochronnymi i przedłużającymi świeżość produktów spożywczych.

Podziękowanie: Praca została sfinansowana w ramach Programu Wspólnych Badań Naukowych realizowanego przez Alliance of International Science Organizations (grant nr ANSO-CR-PP-2022-01). K.H. otrzymała częściowe wsparcie finansowe w ramach projektu InterDokMed (Narodowe Centrum Badań i Rozwoju), nr POWR.03.02.00-00-I013/16. K.H. składa również podziękowania Fundacji na rzecz Nauki Polskiej za wsparcie finansowe w ramach stypendium START (grant nr START 022.2024).

Harażna, K., Grzela, K., Stępień-Hołubczat, K., Beneš, H., Hodan, J., Nevoralová, M., Santos Medeiros, G., Bujok, S., Guzik, M. Novel, eco-friendly α -tocopherol/layered double hydroxides/poly(3-hydroxyoctanoate)-based active packaging materials with enhanced antimicrobial, barrier and antioxidant activities. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500, 156959. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156959>

Kompozyty polimerowe o zwiększonej odporności na płomień dedykowane do zastosowań w technologiach szybkiego prototypowania

Katarzyna Bulanda, Rafał Oliwa, Mariusz Oleksy

Katedra Kompozytów Polimerowych, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

Wybierając odpowiedni polimer do produkcji filamentu, należy wziąć pod uwagę jego właściwości reologiczne, mechaniczne, strukturalne, fizyczne i chemiczne. Na przykład lepkość — jedną z podstawowych właściwości polimerów, ważną podczas drukowania 3D, ponieważ odpowiednio dobrana zapewnia właściwy transport materiału z komory grzewczej przez dyszę na platformę roboczą. Części wykonane z polimerów metodą addytywną mają akceptowalną wytrzymałość mechaniczną, jednak charakteryzują się ogólnie słabą odpornością na ogień. Ich palność negatywnie wpływa na ogólne właściwości tych drukowanych w 3D produktów. Ogień jest głównym zagrożeniem dla większości polimerów, ponieważ są podatne na spalanie ze względu na swoje łańcuchy węglowodorowe.

W ramach prac opracowano kompozyty polimerowe przeznaczone do szybkiego prototypowania, w szczególności do druku 3D metodą wytłaczania materiału. W tym celu wybrano matrycę polimerową, którą był terpolimer akrylonitrylo-butadienowo-styrenowy (ABS) oraz środek zmniejszający palność, którym był bifosforan tetrakis(2,6-dimetylofenylo)-m-fenyleny, znany pod nazwą handlową PX200.

Zbadano wpływ obecności i ilości (5, 10, 15 i 20% wag.) wprowadzonego dodatku na właściwości reologiczne, strukturalne, palność (indeks tlenowy, LOI; UL94) oraz właściwości zmniejszające palność (mikrokalorymetr stożkowy, MLC) kompozytów na osnowie ABS. Ponadto zbadano mechanizm degradacji termicznej i ognioodporności za pomocą analizy termogravimetrycznej, TGA i spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, FT-IR pozostałości po teście MLC.

W pierwszej części, wykorzystując autorską linię technologiczną, otrzymano filamenty z nienapełnionego ABS oraz jego kompozytów. Próbkę do badań otrzymano metodą druku 3D w technologii Fused Deposition Modeling (FDM). W celu określenia ilościowego i jakościowego rozprzestrzeniania się ognia oraz skuteczności działania fosforowego środka zmniejszającego palność PX200 w wytworzonych kompozytach, wyznaczono maksymalną średnią szybkość emisji ciepła (MARHE); wskaźnik szybkości wzrostu ognia (FIGRA); wskaźnik potencjału ogniowego (FPI) oraz wskaźnik ognioodporności (FRI).

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że bifosforan tetrakis(2,6-dimetylofenylo)-m-fenyleny wykazuje aktywność w fazie gazowej, co zostało potwierdzone ilościową oceną z wykorzystaniem danych z mikrokalorymetru stożkowego oraz pozostałości po spalaniu i termolizie w temperaturze 700°C. W rezultacie klasa palności nie uległa zmianie (HB40), a LOI nieznacznie wzrósł do 20% dla kompozytu z 20% zawartością środka zmniejszającego palność. Ponadto kompozyt ten charakteryzował się następującymi wskaźnikami palności: $pHRR = 482,9 \text{ kW/m}^2$ (−40,3%), $MARHE = 234 \text{ kW/m}^2$ (−40,7%), $FIGRA = 3,1 \text{ kW/m}^2 \cdot \text{s}$ (−56,3%), $FPI = 0,061 \text{ m}^2 \cdot \text{s/kW}$ (+ 64,9%), $FRI = 2,068$ (+106,8%).

Prezentowane prace dofinansowano ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach Programu „Regionalna Inicjatywa Doskonałości”, nr umowy RID/SP/0032/2024/01

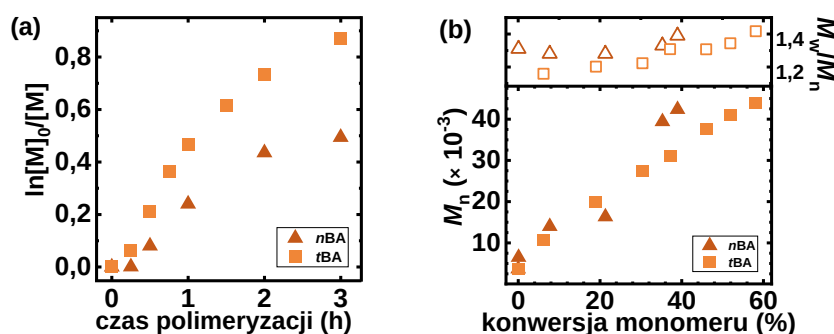
Kurkumina jako naturalny zamiennik dioli w zaawansowanej syntezie poliuretanów - droga od kulinarnej przyprawy do inżynierii materiałowej

Faustyna Stopyra, Monika Flejszar*, Paweł Chmielarz

**Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, Polska. *m.flejszar@prz.edu.pl*

Kurkumina jako główny składnik aktywny kurkumy, od wieków znana jest jako przyprawa i substancja lecznicza, która wykazuje liczne właściwości biologiczne, m. in. przeciwutleniające i przeciwzapalne, co zapewniło jej szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym [1]. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie tym naturalnym związkiem również w inżynierii materiałowej. Dzięki swojej strukturze chemicznej, obecności reaktywnych grup funkcyjnych oraz biogodności, kurkumina została wykorzystana jako ekologiczny komponent do projektowania nowoczesnych materiałów polimerowych. Wykorzystanie tego naturalnego związku wpisuje się w trend poszukiwania odnawialnych surowców nie pochodzących z ropy naftowej, co czyni kurkuminę przykładem substancji o szerokim potencjale aplikacyjnym również w chemii polimerów [2].

W prowadzonych badaniach wykorzystano kurkuminę jako substrat do syntezy makroinicjatora, który następnie modyfikowano za pomocą polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP). W pierwszym etapie otrzymano prepolimer uretanowo-izocyjanianowy, a następnie makroinicjator bromouretanowy. Zastosowanie kurkuminy pozwoliło na zastąpienie dioli pochodzących ze źródeł nieodnawialnych. Otrzymany makroinicjator posłużył następnie do syntezy kopolimerów dwublokowych z wykorzystaniem akrylanu *n*-butylu i akrylanu *tert*-butylu. Zgodnie z koncepcją polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu, w której rolę czynnika redukującego i pomocniczego aktywatora pełni metaliczna miedź (SARA ATRP) zastosowano zmniejszone stężenie kompleksu katalitycznego [3]. W efekcie uzyskano materiały o kontrolowanej strukturze i potencjalnych właściwościach samonaprawiających.



Rys. 1. a) Zależność konwersji akrylanu *n*-butylu oraz akrylanu *tert*-butylu od czasu polimeryzacji, b) zależność liczbowo średniej masy cząsteczkowej oraz rozkładu mas cząsteczkowych (M_w/M_n) powstających polimerów od konwersji monomeru.

Badania naukowe sfinansowane zostały ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach programu Studenckie Koła Naukowe tworzą innowacje (nr umowy: SKN/SP/601084/2024) oraz Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu SONATA BIS 10 (Grant nr: 2020/38/E/ST4/00046).

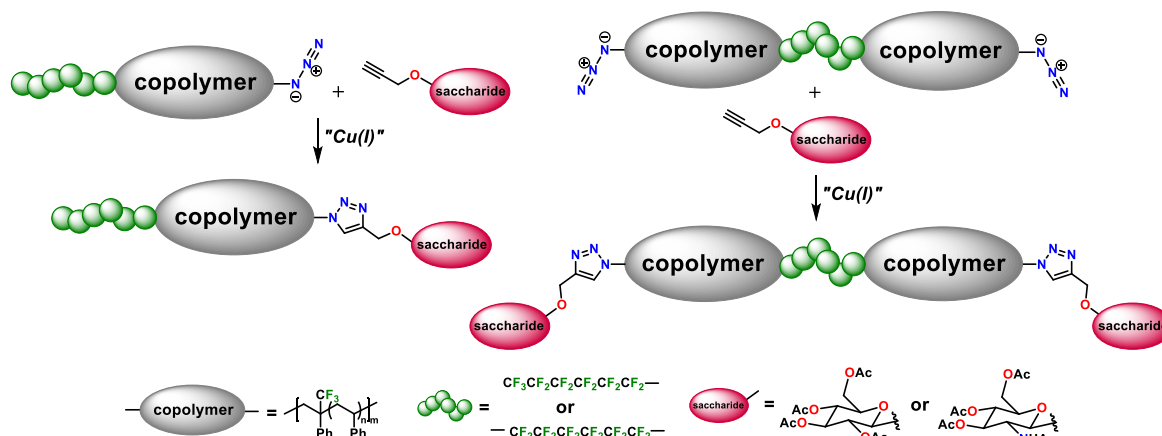
1. S. J. Hewlings, D. S. Kalman, *Foods* 2017, 6(10), 92
2. I. Zaborniak, P. Chmielarz, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2022, 105, 481-490
3. M. Flejszar, K. Ślusarczyk, A. Hochół, P. Chmielarz, K. Spilarewicz, P. Błoniarczyk, *European Polymer Journal* 2023, 197, 112374

Chemia click jako skuteczne narzędzie do otrzymywania funkcjonalnych polimerów fluorowanych o charakterze amfifilowym

Justyna Walkowiak-Kulikowska, Katarzyna Żymańczyk, Anna Sz wajca

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Justyna.A.Walkowiak@amu.edu.pl

Polimery zawierające grupy perfluoroalkilowe należą do związków z klasy PFAS (ang. *Per- and Polyfluoroalkyl Substances*), będących obecnie przedmiotem rosnącego zainteresowania naukowego i regulacyjnego. W odróżnieniu od niskocząsteczkowych PFAS, polimery fluorowane uznawane są za związki o niskim ryzyku ekotoksykologicznym – cechuje je znikoma zawartość monomerów i oligomerów, brak składników wymywalnych, niska biodostępność i brak potwierdzonej toksyczności chronicznej czy działania rakotwórczego [1]. Niskocząsteczkowe, amfifilowe PFASy są wykorzystywane m.in. w powłokach ochronnych do opakowań dzięki właściwościom hydro- i oleofobowym. W związku z koniecznością ograniczenia ryzyka środowiskowego, poszukuje się alternatyw w postaci związków o krótszych łańcuchach lub niefluorowanych odpowiedników. Fluorowane polimery amfifilowe stanowią w tym kontekście obiecującą alternatywę – umożliwiają precyzyjne dostosowanie właściwości materiałów przy jednoczesnym ograniczeniu ryzyka bioakumulacji i toksyczności [2].



Rys. 1. Reakcja klik jako efektywna metoda otrzymywania fluorowanych polimerów amfifilowych.

Celem prezentowanych badań była synteza amfifilowych aromatycznych polimerów fluorowanych z wykorzystaniem reakcji „click” pomiędzy fluorowanymi kopolimerami aromatycznymi zawierającymi grupy azydkowe a pochodnymi monosacharydów modyfikowanych grupą propargilową (Rysunek 1). Semitelechemiczne i telechemiczne azydo-funkcjonalizowane polimery otrzymano w wyniku reakcji podstawienia jodu w ω - i α,ω - jodopochodnych makrocząsteczkach, wcześniej otrzymanych metodą kopolimeryzacji z przeniesieniem atomu jodu (ITCo) [3,4]. Propargilowe pochodne glukozy i glukozaminy otrzymano zgodnie z opisanymi w literaturze procedurami dwuetapowymi. Integralną część pracy stanowiła również kompleksowa charakterystyka otrzymanych materiałów w zakresie właściwości strukturalnych, termicznych oraz powierzchniowych.

1. J. Walkowiak-Kulikowska, *Chapter 2* in. *Perfluoroalkyl Substances: Synthesis, Applications, Challenges and Regulations*, Ed. B. Améduri, Royal Society of Chemistry, 2022, 22.
2. D. X. Trier et al. *PFAS in Paper and Board for Food Contact*; Nordic Council of Ministers: Kopenhaga, Dania, 2017.
3. J. Walkowiak-Kulikowska et al., *Macromolecules*, 2014, 47(24), 8634-8644.
4. J. Walkowiak-Kulikowska et al., *Polym. Chem.*, 2017, 8(42), 6558.

Polimery amfifilowe zawierające pochodne kwasu litocholowego otrzymywane metodą RAFT

Dawid Szymczuk, Karolina H. Markiewicz, Agnieszka Z. Wilczewska

Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, k.markiewicz@uwb.edu.pl

Prezentowane badania obejmują syntezę i charakterystykę amfifilowych (ko)polimerów zawierających pochodne kwasu litocholowego, zaprojektowanych jako potencjalne nośniki substancji biologicznie czynnych. Makrocząsteczki otrzymano metodą polimeryzacji z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT, ang. *reversible addition-fragmentation chain transfer*), wprowadzając fragmenty lipidowe do łańcucha głównego lub do grup bocznych polimeru. W tym celu zastosowano zarówno specjalnie zaprojektowane monomery i czynniki przeniesienia łańcucha na bazie kwasu litocholowego, jak i komercyjnie dostępny *N*-izopropylakrylamid. Otrzymane materiały poddano analizie pod kątem ich zdolności do samoorganizacji oraz formowania nanocząstek w środowisku wodnym.

Podziękowanie: NCN 2019/35/B/ST5/03391

1. S. Perrier, *Macromol.* 2017, 50, 7433.
2. D. Szymczuk, D. K. H. Markiewicz, K. Niemirowicz-Laskowska, A. Sadowska, J. Wołosewicz, H. Car, A. Z. Wilczewska, *Int. J. Pharm.* 2024, 662, 124503.
3. D. Szymczuk, K. H. Markiewicz, K. Niemirowicz-Laskowska, D. Sawicka, I. Misztalewska-Turkowicz, H. Car, A. Z. Wilczewska, *RSC Adv.* 2025, 15 (18), 14246.



Zastosowanie kropek węglowych jako fotokatalizatorów w procesie fotopolimeryzacji wraz z analiza powierzchni otrzymanych materiałów hydrożelowych pod kątem zastosowań teranostycznych

Agnieszka Sysło¹, Wiktor Kasprzyk¹, Joanna Ortyl^{1,2,3}

¹Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki w Krakowie, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska

²Photo4Chem, ul. Lea 114, 30-348 Kraków, Polska

³Photo HiTech, ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków, Polska
agnieszka.syslo@doktorant.pk.edu.pl

Fotopolimeryzacja stanowi jedną z kluczowych metod wykorzystywanych w inżynierii materiałowej, m.in. do wytwarzania powłok, struktur drukarskich czy elementów w technologii druku 3D. W zależności od charakteru zastosowanego fotoczułego materiału oraz rodzaju aktywnych centrów inicjujących reakcję, proces ten może przebiegać zgodnie z mechanizmem kationowym lub wolnorodnikowym. W ostatnich latach rosnące zainteresowanie budzą kropki węglowe, które dzięki swojej chemicznej stabilności i korzystnym właściwościom optycznym, wykazują potencjał do zastosowania w obu typach fotopolimeryzacji.

Do ich syntezy można wykorzystać szerokie spektrum źródeł węgla, w tym również substraty pochodzenia naturalnego, co sprzyja prowadzeniu procesu w sposób nietoksyczny i przyjazny dla środowiska. Zielona synteza oparta na łatwo dostępnych i tanich prekursorach, takich jak kwas cytrynowy, wpisuje się w założenia zrównoważonego rozwoju, jednak nadal wymaga opracowania metod zapewniających powtarzalność, skalowalność i skuteczne oczyszczanie produktu końcowego.

W niniejszym badaniu opracowano układy fotoinicjujące fotopolimeryzację wolnorodnikową z wykorzystaniem kropek węglowych domieszkowanych azotem i siarką, otrzymywanych w procesie bezrozpuszczalnikowej syntezy. Dodatek heteroatomów umożliwił ich efektywną integrację z powierzchnią nanocząstek, co potwierdzono analizą ich struktury i morfologii. Kluczowym etapem było przeprowadzenie oczyszczania wytworzonych kropek w celu eliminacji niepożądanych fluoroforów i innych zanieczyszczeń wpływających negatywnie na ich właściwości fotokatalityczne.

Charakterystyka otrzymanych materiałów oparta została na badaniach spektroskopowych oraz analizie kinetyki reakcji inicjowanych światłem z zakresu widzialnego. Dzięki zdolności do absorpcji promieniowania w szerokim zakresie promieniowania, kropki węglowe skutecznie pełniły rolę fotosensybilizatorów w zaprojektowanych systemach fotoinicjujących. Opracowane układy umożliwiły wytwarzanie przestrzennych struktur hydrożelowych o wysokiej precyzji druku, co ma kluczowe znaczenie w kontekście ich przyszłych zastosowań teranostycznych.

Przeprowadzone badania potwierdzają zasadność wykorzystania funkcjonalizowanych kropek węglowych jako elementów fotokatalitycznych w procesie druku 3D materiałów hydrożelowych, jednocześnie wskazując na potrzebę dalszych prac nad udoskonaleniem metod ich syntezy i aplikacji w medycynie spersonalizowanej.

Podziękowanie: Badania realizowane w ramach projektu OPUS „Nowe strategie projektowania i funkcjonalizacji kropek węglowych jako wielofunkcyjnych, dynamicznych, zielonych fotoinicjatorów i fotokatalizatorów uczestniczących w procesach fotopolimeryzacji” finansowanego przed Narodowe Centrum Nauki (NCN) nr umowy UMO-2021/41/B/ST5/04533. Badania finansowane przez Narodową Agencję Rozwoju Innowacji w ramach projektu na rzecz wdrożenia badań stosowanych w dziedzinie biomedycyny (2024/ABM/03/KPO) jako część Krajowego Planu Odbudowy i Odporności, Komponent D Efektywność, dostępność i jakość systemu opieki zdrowotnej, Inwestycja D3.1.1 Kompleksowy rozwój badań w dziedzinie nauk medycznych i zdrowotnych; numer umowy KPOD.07.07-IW.07-0125/24

1. A. Wysocka, Microchem. J. 2024, 205, 111240
2. K. Yaemsunthorn, Carbon. 2025, 234, 119967



**Elektrolity zagęszczane ścinaniem z udziałem glikoli
polioksyetylenowych stabilizowanych pięcioczłonowymi
węglanami do zastosowań w ogniwach litowych**

Magdalena Słojewska, Dominik Wołosz, Mateusz Okrasa, Roksana Szymańska,
Arkadiusz Czerwiński, Ewa Zygadło-Monikowska

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

magdalena.slojewska.dokt@pw.edu.pl

Polimerowe elektrolity zagęszczane ścinaniem (ang. shear thickening electrolytes, STE) to materiały charakteryzujące się nieliniową odpowiedzią reologiczną – nagłym wzrostem lepkości w odpowiedzi na wzrost szybkości ścinania. Mogą one zwiększyć bezpieczeństwo akumulatorów litowych, tworząc stałą barierę w przypadku silnych uderzeń, takich jak wypadki samochodowe, zapobiegając zwarciom elektrod i potencjalnym zagrożeniom, takim jak wybuch czy pożar. W warunkach normalnej pracy, przy braku naprężeń ścinających, elektrolit pozostaje w stanie ciekłym, co umożliwia efektywny transport jonów litu i zapewnia wysoką przewodność jonową – wyższą niż w przypadku tradycyjnych elektrolitów stałych.

W niniejszej pracy opracowaliśmy elektrolity zagęszczane ścinaniem zawierające: matrycę polimerową, nanocząstki krzemionki i sól litu. Matrycę elektrolitu stanowiły polieterole zakończone grupami w postaci pięcioczłonowych pierścieni węglanowych, uzyskane w dwóch wariantach syntezy: (i) jednoetapowej reakcji eterów diglicydydowych z CO₂ oraz (ii) dwuetapowej, obejmującej addycję glicydołu do glikolu z grupą hydroksylową, a następnie reakcję węglanu dimetylu z wicynalnymi grupami hydroksylowymi.

Zastosowanie funkcjonalizowanych polieteroli umożliwiło otrzymanie stabilnych elektrolitów kompozytowych, charakteryzujących się skokiem lepkości charakterystycznym dla płynów zagęszczanych ścinaniem, przekraczającym 20 000 Pa·s. Ten znaczny wzrost lepkości pod wpływem naprężenia ścinającego zapewnia zwiększoną stabilność mechaniczną, co jest szczególnie korzystne w przypadku wysokowydajnych systemów magazynowania energii. Zastępując grupy hydroksylowe stabilnymi pięcioczłonowymi pierścieniami węglanowymi, elektrolity te stają się kompatybilne z litowymi anodami metalicznymi, co poprawia ich stabilność i bezpieczeństwo cykliczne, czyniąc je obiecującymi kandydatami do technologii akumulatorowych nowej generacji.

1. M. Słojewska, A. Czerwiński, M. Kaczorowski, E. Zygadło-Monikowska, *Molecules* 2024, 29(16), 3782.
2. D. Wołosz, A. M. Fage, P. G. Parzuchowski, A. Świdorska, R. Brüll, *ACS sustainable chemistry & engineering* 2022, 10(35), 11627.
3. Q. Zhang, K. Liu, F. Ding, X. Liu, *Nano Res.* 2017, 10, 4139.

Badanie właściwości optycznych i elektrycznych domieszkowanych cienkich warstwach poli (3,4-etylenodioksytiofenu) polistyrenosulfonianu (PEDOT: PSS)Ayman A. A. Ismail^{1,2}, Henryk Bednarski²¹ Joint Doctoral School, Silesian University of Technology, Akademicka 2a, 44-100 Gliwice, Poland² Centre of Polymer and Carbon Materials, Polish Academy of Sciences, M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, Poland

aabdallah@polsl.pl / hbednarski@cmpw-pan.pl

Poli(3,4-etylenodioksytiofen)polistyrenosulfonian PEDOT: PSS) jest przewodzącym polimerem, komercyjnie dostępnym w postaci wodnej dyspersji, o szerokim zastosowaniu w elektronice organicznej. Znany jest m.in. jako materiał termoelektryczny ze względu na dobrą przewodność elektryczną oraz niską przewodność cieplną [1], stosowany jest również jako przeźroczyste elektrody oraz jako pokrycia antystatyczne. Przewodność elektryczna warstw PEDOT:PSS jest bardzo zróżnicowana i może być modyfikowana w szerokim zakresie poprzez zmianę warunków osadzania oraz modyfikacje chemiczne i fizyczne warstw już po osadzeniu, np. poprzez dodatki rozpuszczalników, domieszkowanie dyspersji wodnej lub osadzonych warstw [1–3]. Niemniej jednak, kluczowym czynnikiem pozostaje stosunek ilościowy dobrze przewodzącego prąd elektryczny PEDOT-u do PSS, który jest izolatorem [4]. Pomimo wielu lat intensywnych badań nad zależnością mikrostruktury i właściwości tych warstw, nadal istnieją luki w wiedzy, szczególnie w odniesieniu do szczegółowego zrozumienia mechanizmu transportu ładunku w cienkowarstwowych półprzewodnikach organicznych [1–5]. W niniejszej pracy badamy wpływ domieszkowania kwasami cienkich warstw PEDOT:PSS na przewodnictwo wewnątrz łańcuchowe i między łańcuchowe w oparciu o dalszy rozwój naszego modelu [4,5]. Model ten opiera się na uogólnionej teorii ośrodka efektywnego i wykorzystuje równanie teorii perkolacji do opisu przewodności elektrycznej mieszaniny dwóch materiałów. W naszej implementacji zakłada się, że za przewodnictwo silnie przewodzącego składnika odpowiada przewodnictwo wewnątrz łańcuchowe PEDOT, którego udział ilościowy określany jest na podstawie optycznego modelu Drude’a–Lorentza. Słabsze przewodnictwo między łańcuchowe przypisuje się słabiej przewodzącemu składnikowi i wyznacza się je na podstawie pomiarów elektrycznych metodą Van der Pauwa oraz spójnej analizy zależnej od składu.

Podziękowanie: A. A. A. Ismail dziękuje za wsparcie finansowe w ramach projektu (GDanD Project related to the green and digital economy).

1. Alam, J.; Xu, X.; Adu, P. C.; Meng, Q.; Zuber, K.; Afshar, S.; Kuan, H. C.; Ma, J. Enhancing thermoelectric performance of PEDOT:PSS: A review of treatment and nanocomposite strategies. *Adv. Nanocompos.* 2024, 1 (1), 16–38. DOI:10.1016/j.adna.2023.08.001.
2. Deng, J.; Gao, Y.; Che, Y.; Wang, X.; Sun, J.; Liao, Z.; Wang, X.; Li, Y.; Li, X.; Zhang, J.; Zhang, X. Acid Doping of PEDOT:PSS Strengthens Interfacial Compatibility toward Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* 2024, 7 (20), 9577–9585. DOI:10.1021/acsaem.4c02092.
3. Wang, C.; Sun, K.; Fu, J.; Chen, R.; Li, M.; Zang, Z.; Liu, X.; Li, B.; Gong, H.; Ouyang, J. Enhancement of conductivity and thermoelectric property of PEDOT:PSS via acid doping and single post-treatment for flexible power generator. *Adv. Sustain. Syst.* 2018, 2 (12), 1800085. DOI:10.1002/adsu.201800085.
4. Bednarski, H.; Hajduk, B.; Jurusik, J.; Jarząbek, B.; Domański, M.; Łaba, K.; Wanic, A.; Łapkowski, M. The influence of PEDOT to PSS ratio on the optical properties of PEDOT:PSS thin solid films—insight from spectroscopic ellipsometry. *Acta Phys. Pol. A* 2016, 130 (5), 1242–1244. DOI:10.12693/APhysPolA.130.1242.
5. Bednarski, H.; Ismail, A. A.; Godzierz, M.; Marcinkowski, A.; Khan, M. R.; Jarząbek, B.; Hajduk, B.; Kumari, P. Nanostructure-dependent electrical conductivity model within the framework of the generalized effective medium theory applied to poly(3-hexyl) thiophene thin films. *Polymers* 2024, 16 (22), 3227. DOI:10.3390/polym16223227.

**Kopolimery 2-oksazolin modyfikowane makrocyklicznym
i acyklicznym związkiem chelatującym: Nowe podejście
do materiałów o właściwościach antybakteryjnych**

Anna Celny¹, Marcelina Bochenek¹, Barbara Mendrek¹, Wojciech Wałach¹, Aleksander Foryś¹,
Łukasz Jałowiecki², Jacek Borgulat², Grażyna Płaza³, Jerzy Kubacki⁴, Marcin Sikora⁴,
Agnieszka Fus-Kujawa⁵, Łukasz Sieroń⁵, Katarzyna Gawron⁵, Agnieszka Kłama-Baryła⁶,
Anna Sitkowska⁶, Agnieszka Kowalczuk¹, Natalia Oleszko-Torbus¹

¹*Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, Polska Akademia Nauk, Zabrze*

²*Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, Katowice*

³*Politechnika Śląska, Wydział Organizacji i Zarządzania, Zabrze*

⁴*Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki im. A. Chelkowskiego, Chorzów*

⁵*Śląski Uniwersytet Medyczny, Katowice*

⁶*Centrum Leczenia Oparzeń im. dr. S. Sakiela, Siemianowice Śląskie.*

acelny@cmpw-pan.pl

W pracy przeprowadzono modyfikacje kopolimerów 2-oksazolin związkami chelatującymi w celu otrzymania koniugatów zdolnych do kompleksowania jonów odpowiedzialnych za stabilizację błony komórkowej bakterii. Wykorzystano kopolimery 2-oksazolin o różnej długości podstawnika (2-etylo-, 2-n-propylo- oraz 2-(3-butenylo)-2-oksazolina) oraz dwa typy chelatorów: makrocykliczny DOTA i acykliczny DTPA. Zastosowano dwie strategie syntezy koniugatów: sprzęganie z wykorzystaniem grupy N-hydroksysukcynimidowej (NHS) oraz reakcję z użyciem odczynnika sprzęgającego opartego na strukturze triazynowej (DMTMM).

Otrzymane koniugaty poddano szczegółowej charakterystyce z zastosowaniem zaawansowanych technik analitycznych, takich jak chromatografia żelowa z detekcją wielokątowego rozpraszania światła (SEC-MALLS) oraz spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Przeprowadzone analizy wykazały, że koniugaty wykazują zdolność do samoorganizacji w nanostruktury w środowisku wodnym oraz efektywnie kompleksują jony wapnia (Ca^{2+}) i magnezu (Mg^{2+}). Interakcje pomiędzy koniugatami a modelowym szczepem bakterii Gram-ujemnych *Escherichia coli* zobrazowano za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Obserwacje mikroskopowe potwierdziły zdolność koniugatów do destabilizacji i dezintegracji błony komórkowej bakterii. Co istotne, przeprowadzone testy cytotoksyczności wykazały brak negatywnego wpływu koniugatów na ludzkie fibroblasty skóry w szerokim zakresie stężeń, co wskazuje na ich wysoki potencjał aplikacyjny jako materiałów o właściwościach przeciwbakteryjnych.

Praca została zrealizowana przy wsparciu finansowym Narodowego Centrum Nauki, projekt 2021/43/B/ST4/01493

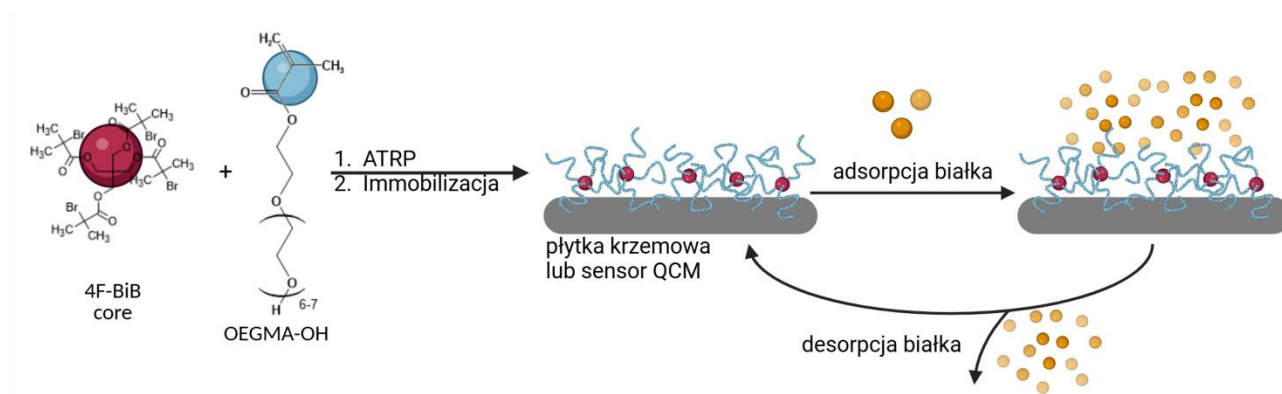
Powierzchnie Przeciwporostowe z Gwieździstymi Nanowarstwami POEGMA

Anna Celny, Paulina Teper, Natalia Oleszko-Torbus, Barbara Mendrek, Agnieszka Kowalczyk

Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, Zabrze

acelny@cmpw-pan.

Zjawisko *foulingu*, czyli nagromadzenia się zanieczyszczeń, często biologicznych lub organicznych, na powierzchni stanowi poważny problem w wielu dziedzinach codziennego życia i jest nieuniknione. W niekontrolowanych warunkach może skutecznie obniżać wydajność np. aparatury czy nawet prowadzić do jej degradacji. W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie rozwojem dziedziny nowoczesnych materiałów o właściwościach przeciwporostowych, przeznaczonych do zastosowań m.in. w medycynie oraz inżynierii tkankowej [1], gdzie każde zanieczyszczenie może mieć katastrofalne skutki w kwestii życia oraz zdrowia pacjenta. W odpowiedzi na to zapotrzebowanie, coraz więcej badań koncentruje się na projektowaniu i tworzeniu nanomateriałów zdolnych do skutecznego przeciwdziałania osadzania się biozanieczyszczeń.



Rys. 1. Otrzymywanie przeciwporostowych gwieździstych nanowarstw POEGMA.

Celem niniejszej pracy była synteza polimerowych nanowarstw o architekturze gwieździstej kowalencyjnie zakotwiczonej na krzemowych powierzchniach stałych, oraz ocena ich właściwości fizykochemicznych a także odporności na zanieczyszczenia biologiczne. Otrzymane na drodze polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) polimery poli(metakrylanu glikolu oligoetylenowego) (POEGMA), posiadające odpowiednio 4 i 12 ramion, zostały unieruchomione na podłożach krzemowych oraz na krzemowych sensorach mikrowagi kwarcowej (QCM). Właściwości przeciwporostowe otrzymanych nanowarstw oceniano na podstawie adsorpcji wybranych modelowych białek: fibrynogenu i lizozymu. Uzyskane wyniki potwierdzają potencjał wykorzystania tych nanowarstw polimerowych jako skutecznych powłok przeciwporostowych z potencjalnym zastosowaniem w biomedycynie.

1. Zander, Z. K.; Becker, M. L., ACS Macro Lett. 2018, 7(1), 16-25

Praca została zrealizowana przy wsparciu finansowym Narodowego Centrum Nauki, projekt DEC-2023/07/X/ST5/00708.

Koniugaty polimer – aminokwas do zastosowań w inżynierii tkankowejMarta Chrószcz-Porębska, Agnieszka Gadomska-Gajadhur*Politechnika Warszawska, Katedra Biotechnologii Środków Leczniczych i Kosmetyków
marta.porebska@pw.edu.pl*

W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie zastosowaniem cząsteczek aminokwasów jako narzędzia do modyfikacji właściwości polimerów, szczególnie w kontekście biomateriałów wykorzystywanych w medycynie regeneracyjnej i inżynierii tkankowej¹. Wynika to z obecności reaktywnych grup funkcyjnych – aminowej i karboksylowej – zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych², co w efekcie może prowadzić do poprawy biogodności, adhezji do tkanek i integracji materiału z otaczającą tkanką³.

W niniejszej pracy, otrzymane na drodze polikondensacji w masie liniowe poliestry kwasu butenodiowego – polimaleiniany i polifumarany – poddano modyfikacji z użyciem L-cysteiny i N-acetylo-L-cysteiny na drodze addycji thio-Michaela. Przyłączenie cząsteczek aminokwasów do wiązań podwójnych poliestrów przez grupy tiolowe potwierdzono za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) i spektroskopii w podczerwieni (FT-IR). Na podstawie widm NMR obliczono również efektywność reakcji addycji. Obliczenia te wykazały, że polimaleiniany charakteryzują się wyższym stopniem addycji niż polifumarany – w przypadku L-cysteiny osiągnięto niemal 100 % stopień addycji. Badania właściwości termicznych i rozpuszczalności otrzymanych koniugatów wykazały, że koniugaty na bazie polimaleinianów mają większy potencjał aplikacyjny: wykazują wysoką stabilność termiczną (>200 °C), niską temperaturę zeszklenia (<0 °C) oraz dobrą rozpuszczalność w wielu rozpuszczalnikach organicznych. Z kolei ograniczona rozpuszczalność koniugatów na bazie polifumaranów znacznie zawęża możliwości ich zastosowania.

Ze względu na niską masę cząsteczkową polimaleinianów (< 4000 g/mol) ich koniugaty z L-cysteiną bądź N-acetylo-L-cysteiną nie mogą być stosowane jako samodzielne komponenty rusztowań komórkowych. Jednakże, ich dobra rozpuszczalność sprawia, że mogą pełnić rolę modyfikatorów rusztowań komórkowych opartych na polilaktydzie czy poli(ε-kaprolaktonie), które są często wykorzystywane w inżynierii tkankowej.

Podziękowanie: Badania były finansowane ze środków Politechniki Warszawskiej w ramach Programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB), nr grantu: 504/04496/1020/45.010045

1. M. Chrószcz-Porębska, Int. J. Mol. Sci. 2024, 25, 12177
2. V. Otasevic, Encyclopedia of Food and Health. 2016, 149–155
3. J. Goddard, Prog. Polym. Sci. 2007, 32, 698–725

Synteza fluorescencyjnych monomerów do wykorzystania w polimerowych nośnikach danych

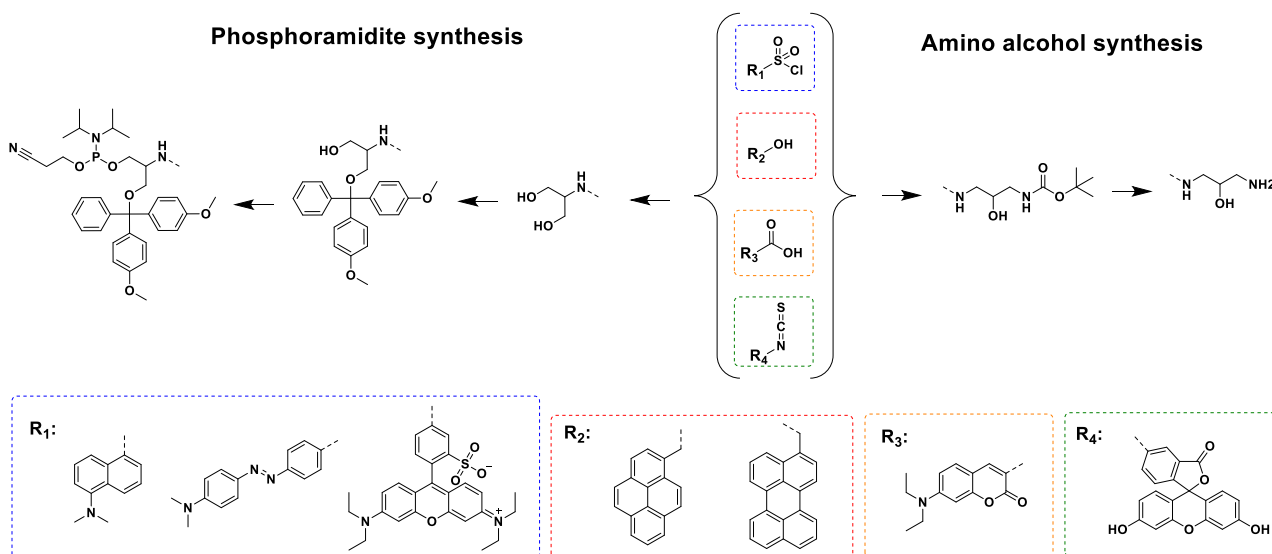
Wojciech Dudziak^a, Róża Szweda

Centrum Zaawansowanych Technologii UAM, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 60-614 Poznań

^awojciech.dudziak@amu.edu.pl

Polimerowe nośniki danych stanowią bardzo obiecujący kierunek rozwoju technologii przechowywania informacji. Poszczególnym monomerom przypisuje się określoną wartość binarną, a następnie syntezuje polimer, którego sekwencja merów reprezentuje binarny kod odpowiadający założonej informacji cyfrowej. Tym samym dane zostają *de facto* zapisane na cząsteczce chemicznej, co umożliwia uzyskanie ogromnej gęstości informacji, przy czym trwałość polimeru jako nośnika danych jest wielokrotnie wyższa niż np. dysków twardych^{1,2,3,4}. Następnie odczyt zapisanych w ten sposób informacji polega na sekwencjonowaniu polimeru. Jest to jednak punkt problemowy tej technologii, ponieważ obecnie dominującą metodą jest tandemowa spektrometria mas, która jest kosztowna, czasochłonna i skomplikowana⁴.

Nasz zespół pracuje obecnie nad stworzeniem fluorescencyjnych polifosfodiesterów oraz fluorescencyjnych poliuretanów, zdolnych do przechowywania informacji cyfrowej. Dzięki zastosowaniu monomerów pokrywających szeroki zakres pasm wzbudzenia i emisji możliwe będzie opracowanie specyficznej zależności fluorescencja-emisja, dzięki czemu sekwencjonowanie polimeru możliwe będzie za pomocą pomiaru 3D fluorescencji. Pierwszym etapem pracy jest synteza monomerów amidofosforynowych oraz amino alkoholowych, posiadających starannie dobrane ugrupowania fluoroforowe (rys. 1).



Rys. 1. Schemat syntezy fluorescencyjnych monomerów amidofosforynowych i amino alkoholowych⁵.

Na plakacie zaprezentowane zostaną wyniki syntezy i charakterystyka fluorescencyjnych monomerów amidofosforynowych i amino alkoholowych, które posłużą do stworzenia nowatorskich nośników danych – odpowiednio fluorescencyjnych polifosfodiesterów i poliuretanów.

1. A. Extance, Nature. 2016, 537, 7618.
2. G. M. Church et al., Science. 2012, 337, 6102.
3. N. Goldman et al., Nature. 494, 7435.
4. J-F. Lutz, Acc Chem Res. 2013, 46:2696-705.
5. Dane nieopublikowane

Pierwszy krok w projektowaniu oligouretanów o zdefiniowanej sekwencji z udziałem struktur silseskwioxanowych

Weronika Forysiak-Płoszka^a, Łukasz John^{a*}, Róża Szweda^b

^a Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

^b Uniwersytet Adama Mickiewicza, Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań

weronika.forysiak@uwr.edu.pl

Poliedryczne oligomeryczne silseskwioxany (POSS) to hybrydowe związki o strukturze klatkowej, w których organiczne grupy funkcyjne są zintegrowane z nieorganicznym, krzemowo-tlenowym rdzeniem. Charakteryzują się one wysoką stabilnością termiczną i chemiczną, a także możliwością funkcjonalizacji, co czyni je atrakcyjnymi składnikami materiałów hybrydowych. Dzięki unikalnej kombinacji właściwości organicznych i nieorganicznych, struktury POSS znajdują zastosowanie m.in. biomateriałach [1], katalizie [2] czy chemii koordynacyjnej [3]. Ich obecność w strukturze polimerów zwiększa odporność termiczną i chemiczną, a także poprawia porowatość i zdolności sorpcyjne tych materiałów. Z kolei oligouretany o zdefiniowanej sekwencji to materiały, w których kolejność i stereochemia monomerów są ściśle kontrolowane [4], co umożliwia precyzyjne kształtowanie ich właściwości [5, 6]. Tego typu materiały odnajdują zastosowania m.in. jako katalizatory [7], nośniki danych [4] czy receptory [7]. Zupełnie nowym podejściem w modelowaniu właściwości oligomerów poprzez sekwencję jest wprowadzenie klatek silseskwioxanowych jako monomerów. Hybrydowa struktura i właściwości POSS pozwolą na precyzyjne dostosowanie parametrów polimerów, otwierając nowe perspektywy dla ich zastosowania w zaawansowanych technologiach.

W ramach badań otrzymano monomer POSS zawierający wolne grupy hydroksylową i aminową, umożliwiające jego włączenie w sekwencję oligouretanową. Przeprowadzono także syntezę oligouretanów o zdefiniowanej sekwencji, używając różnych grup inicjujących: POSS, alkoholu benzyłowego oraz aminoalkoholi chronionych grupami tert-butyloksykarbonyłową (Boc), 9-fluorenylometoksykarbonyłową (Fmoc) i 6-nitroweratryloksykarbonyłową (Nvoc). Porównano wpływ tych grup na przebieg syntezy oraz właściwości termiczne otrzymanych oligomerów. Otrzymane rezultaty stanowią punkt wyjścia do dalszego rozwoju powyższych funkcjonalnych materiałów hybrydowych, które mogą znaleźć zastosowanie m.in. w inżynierii materiałowej, biomateriałach czy dziedzinach biologicznych.

Podziękowanie: Autorzy serdecznie dziękują Narodowemu Centrum Nauki, granty nr 2021/42/E/ST4/00010, 2018/31/D/ST5/01365 oraz 2020/39/B/ST4/00910, za wsparcie finansowe.

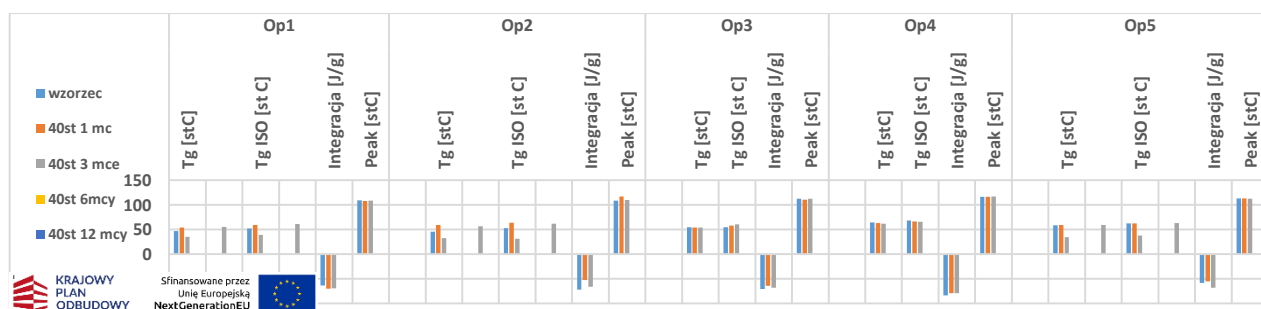
- [1] A. Władczyn, A. Simiczyjew, D. Nowak, J. Wądryńska, Ł. John, *Biomaterials Advances*, 2023, 146, 213290.
- [2] Ł. John, J. Ejfler, *Polymers*, 2023, 15, 1452
- [3] P. Wytrych, J. Utko, M. Stefanski, J. Kłak, T. Lis, Ł. John, *Inorganic Chemistry*, 2023, 62, 2913-2923.
- [4] J.-F. Lutz, *Macromolecules* 2015, 48, 4759.
- [5] W. Forysiak, S. Kozub, Ł. John, R. Szweda, *Polym. Chem.*, 2022, 13, 2980-2987
- [6] W. Forysiak, A. Lizak, R. Szweda, *ChemPhysChem*, 2024, e202400366
- [7] R. Szweda, *Prog Polym Sci* 2023, 145, 101737

Badania fizykochemiczne i analityczne polimerów opakowań do kropli olejowych do oczu w celu zapewnienia zgodności z produktem końcowym

Marzena Jamrógiewicz¹, Katarzyna Krzemińska², Katarzyna Czarnobaj¹,
Zofia Telefus¹, Anna Roszkowska³, Małgorzata Sznitowska²

¹Katedra i Zakład Chemii Fizycznej, ²Katedra i Zakład Farmacji Stosowanej, ³Katedra i Zakład Chemii Farmaceutycznej, Wydział Farmaceutyczny, Gdański Uniwersytet Medyczny

Jednym z elementów przygotowania dokumentacji rejestracyjnej produktów leczniczych przed wprowadzeniem ich na rynek jest udokumentowanie badań zgodności wybranych opakowań z produktem końcowym. Opracowana innowacyjna i opatentowana [1] kompozycja farmaceutyczna to płynna, samoemulgująca zawiesina (SEO, *selfemulsifying oil*) [2] zawierająca niestabilne w wodzie antybiotyki. Dokonano identyfikacji polimerów opakowań po stronie wewnętrznej i zewnętrznej metodą ATR-FTIR oraz NIR-ATR a także DSC. Przeprowadzono testy użytkowe i stabilnościowe, na podstawie których wybrano optymalne opakowanie do przechowywania sporządzonych zawiesin SEO zawierających antybiotyki (5% m/m): cefuroksym sodowy (CEF) i chlorowodorek wankomycyny (VAN) oraz cytrynian sodowy (2% m/m).



Rys. 1. Wyniki z DSC dla opakowań przechowywanych w 40°C/75% RH w Miglyolu z Tweenem 80.

Do badań wybrano opakowania dostępne na rynku, których morfologię badano mikroskopowo, przeprowadzono testy mechaniczne przy użyciu analizatora tekstury, oceniono parametry fizyczne produktu (lepkość, reologia, aglomeracja) produktu i wykonano test na obecność antybiotyków. Ponadto materiał pojemników został przeanalizowany przy użyciu technik DSC i IR. Trwają badania trwałości i możliwych interakcji dla opakowań, opakowań z Miglyolem, z matrycą SEO (Rys. 1) i zawiesinami SEO z dwoma antybiotykami w warunkach 4 °C, 25 °C, 40°C/75% RH i 60 °C w celu badania po 1, 3, 6 i 12 miesiącach. Wykonano badania fotostabilności opakowań i SEO. Interakcję SEO z materiałem polietylenowym obserwowano także w temperaturze 60°C. Na podstawie uzyskanych wyników za najbardziej odpowiednie opakowanie do kropli olejowych zawiesin wybrano butelkę firmy Gerresheimer (model 35035) o pojemności 10 ml, wykonaną z LDPE.

Podziękowanie: Badania są finansowane przez Agencję Badań Medycznych - grant nr 2024/ABM/03/KPO/KPOD.07.07-IW.07-0046/24-00. Kierownikiem merytorycznym jest Prof. Małgorzata Sznitowska, Liderem grupy fizykochemicznej jest dr hab.n.farm. inż. Marzena Jamrógiewicz, a liderem grupy analitycznej jest dr hab. Anna Roszkowska. Współtwórcą patentu i wykonawcą w projekcie jest mgr Katarzyna Krzemińska. Wykonawcy badań fizykochemicznych: dr Katarzyna Czarnobaj i Zofia Telefus.

1. Sznitowska, M., et al., 2025. European Patent EP3917498. Self-emulsifying pharmaceutical composition in the liquid form, containing as the active substance a drug substance unstable in an aqueous environment.
2. K. Krzemińska, K., et al., Drug Deliv, 2024. 31. Suspensions of antibiotics in self-emulsifying oils as a novel approach to formulate eye drops with substances which undergo hydrolysis in aqueous environment.

Zastosowanie spektroskopii Ramana oraz metody mikrokalorymetrycznej w badaniu kinetyki polimeryzacji rodnikowej fotoinicjowanej przez pochodne 1(3)*H*-antra[1,2-*d*]imidazol-6,11-dionu jako sensybilizatory

Urszula Wnuk Lipińska, Izabela Grela, Ilona Pyszka, Beata Jędrzejewska

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska,
Seminarijna 3, 85-326 Bydgoszcz

beata@pbs.edu.pl

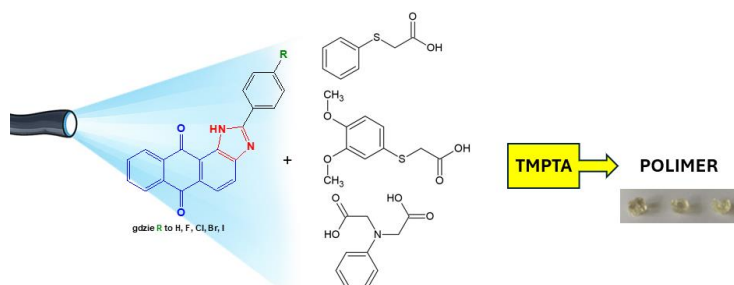
Fotopolimeryzacja rodnikowa stanowi kluczową technikę stosowaną w wytwarzaniu materiałów polimerowych, m.in. w technologii druku 3D, fotolitografii czy medycynie regeneracyjnej. Efektywność tego procesu zależy od właściwości i stężenia zastosowanego układu fotoinicjującego [1-3]. W niniejszej pracy przedstawiono zastosowanie spektroskopii Ramana oraz foto-kalorymetrii różnicowej w badaniu kinetyki polimeryzacji rodnikowej, fotoinicjowanej przez układy zawierające nowe pochodne 1(3)*H*-antra[1,2-*d*]imidazol-6,11-dionu (AID) jako sensybilizatory, w obecności donorów elektronów (pochodnych kwasu octowego) jako koinicjatorów.

Celem badań było określenie wpływu struktury chemicznej sensybilizatora oraz jego stężenia, a także stężenia i rodzaju koinicjatora, na szybkość i efektywność inicjowania polimeryzacji. W tym kontekście wykorzystano spektroskopię Ramana do monitorowania stopnia konwersji monomeru (triakrylanu, TMPTA) w czasie rzeczywistym na podstawie zmian intensywności charakterystycznych pasm drgań wiązań C=C. Umożliwiło to dokładne śledzenie postępu reakcji w funkcji czasu [4].

Równolegle zastosowano foto-kalorymetrię różnicową, która pozwoliła na niezależne określenie szybkości wydzielania ciepła towarzyszącego procesowi polimeryzacji. Uzyskane krzywe egzotermiczne umożliwiły wyznaczenie parametrów kinetycznych, takich jak szybkość maksymalna ($R_{p, \max}$), czas indukcji (t_{ind}), a także całkowita ilość wydzielonego ciepła, będąca miarą konwersji [3].

Porównanie danych uzyskanych obiema metodami wykazało dobrą zgodność. Stwierdzono, że modyfikacje strukturalne w obrębie rdzenia AID oraz stężenie sensybilizatora i koinicjatora a także jego struktura istotnie wpływają na szybkość polimeryzacji. Wprowadzenie do cząsteczki sensybilizatora ciężkiego atomu, zwiększające powinowactwo do światła w zakresie widzialnym, przekładało się na wyższą efektywność fotoinicjowania.

Wyniki pracy podkreślają potencjał łączenia spektroskopii Ramana i mikrokalorymetrii jako komplementarnych technik w badaniach kinetycznych polimeryzacji rodnikowej oraz przy projektowaniu nowych systemów fotoinicjujących o kontrolowanych właściwościach.



Rys. 1. Układy stosowane do fotoinicjowania polimeryzacji TMPTA.

1. J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*. Wiley, 2012.
2. A. Bouzidi, S. Bayou, N. Khier, *et al.* Polym. Bull. 2024, 81, 4221–4235. doi: 10.1007/s00289-023-04832-3
3. F. Dumur, *European Polym. J.* 2023, 191, 112039. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112039
4. J.L.P. Jessop, *Polymers* 2023, 15, 3835. doi: 10.3390/polym15183835

**One-pot synthesis of sequence-defined polyurethanes:
Impact of stereogenic centres in folding and other properties**

Anna Jose, Róża Szweda

*Center for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University,
Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań, Poland
E-mail: annjos1@amu.edu.pl*

Sequence-defined polymers (SDPs) represent a rapidly advancing class of macromolecules that emulate the precision and functionality of biopolymers such as proteins and nucleic acids. Inspired by this, we focus on the synthesis of sequence-defined polyurethanes by incorporating chiral monomers to introduce stereochemical complexity and enable precise control over both monomer sequence and configuration. These chiral centres impart defined stereogenicity along the polymer backbone, facilitating the design of oligomers with the potential to adopt ordered conformations and exhibit biomimetic behaviour.

Traditional approaches to synthesizing sequence-defined oligocarbamates involve multistep solution-phase or solid-phase protocols, both of which pose significant limitations. Solid-phase synthesis, while simplifying purification, requires high reagent excesses and extensive solvent use, making it resource-intensive and cost-inefficient. Solution-phase synthesis offers greater scalability but typically suffers from low overall yields due to the need for intermediate purification. Recent developments from our group have demonstrated that monomer coupling and purification can be streamlined via one-pot synthetic strategies. This approach minimizes solvent and reagent waste, eliminates intermediate purification steps, and offers a more sustainable and practical route for constructing high-molar-mass, sequence-defined macromolecules.

Inspired by the structural complexity of natural biopolymers, we apply these methodologies to construct long, stereochemically defined polyurethane oligomers. Preliminary characterization using NMR, GPC, and LC-MS confirms the expected molecular weights and sequence fidelity. Additionally, circular dichroism (CD) spectroscopy indicates the formation of ordered secondary structures, suggesting that stereochemical control influences higher order folding akin to that seen in peptides. These stereoregular SDPs offer promising potential for applications in biomaterials, molecular recognition, and catalysis.



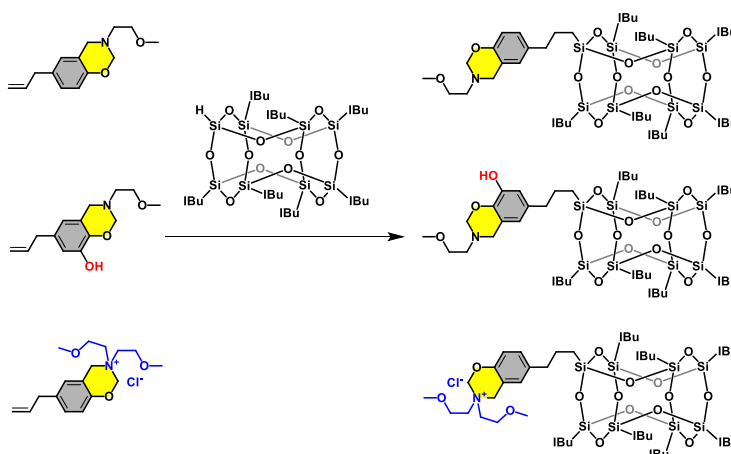
Nowe katalizatory polimeryzacji benzoksazyn tworzone in situ z funkcjonalizowanych monomerów

Krystian Kamionka, Magdalena Stępień, Łukasz John, Jolanta Ejfler

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

krystian.kamionka@uwr.edu.pl

Polibenzoksazyny są otrzymywane w indukowanej termicznie reakcji otwarcia pierścienia heterocyklicznego 1,3-benzoksazyn. Proces ten ma istotny walor ekologiczny, jednak w aspekcie aplikacyjnym poszukiwane są rozwiązania wpływające na obniżenie temperatury polimeryzacji. Zastosowanie odpowiednich katalizatorów może być rozważane, jednak te jak dotąd stosowane zaburzają proces polimeryzacji powodując syntezę polibenzoksazyn o niejednorodnej strukturze łańcucha wpływającej niekorzystnie zarówno na właściwości polimeru, jak również na ekologiczny walor procesu.



Rys. 1. Przykłady funkcjonalnych monomerów 1,3-benzoksazyn.

Nowym podejściem zastosowanym w naszej pracy było zastosowanie odpowiednio zaprojektowanych monomerów, które mogą indukować proces otwarcia pierścienia i tworzyć łańcuch polimeru o zdefiniowanej mikrostrukturze. W takiej aplikacji sprawdziły się otrzymane przez nas jonowe monomery 1,3-benzoksazyn, które ulegają termicznej transformacji do form obojętnych, ale z pierścieniem heterocyklicznym już w formie aktywnej. Tak zaprojektowany unikalny układ katalityczny zawierający dwa monomery, aktywujący (jonowy) i obojętny otworzył nowy format projektowania katalizatorów polimeryzacji opartych wyłącznie na monomerach¹. Natomiast monomery wpływające na sterowanie mikrostrukturą polibenzoksazyn to hydroksybenzoksazyny. W tym przypadku, modelując podstawnik na azocie pierścienia heterocyklicznego otrzymano polibenzoksazyny o nowym typie struktury łańcucha zawierający fragment acetalowy i fenolowy². Kolejny element funkcjonalny wpływający na poprawę parametrów polibenzoksazyn to wprowadzenie do jonowych form oraz hydroksybenzoksazyn modułów zawierających klatkę POSS.

1. M. Stępień, A. Marszałek-Harych, M. Gazińska, A. Gągor, Ł. John, J. Ejfler, *Macromolecules*, 2023, 56, 5730-5742.

2. M. Stępień, E. Nizioł, M. Gazińska, A. Marszałek-Harych, W. Zierkiewicz, Ł. John, P. Wytrych, J. Ejfler, *Macromolecules*, 2025, 58, 473-4.

DEFENDER – bioaktywna powłoka polimerowa dla szwów naczyniowych uwalniająca lek antymitotycznyKarol Kurpiejewski^{1,2}, Adam Sikora^{2,3}, Joanna Chałupka^{2,3}, Karolina Piecyk¹

1. MEDESTO Sp. z o.o.,

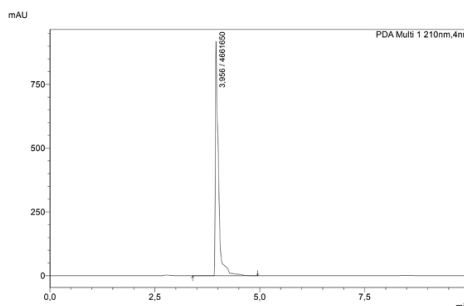
2. Wydział Chemii UW, 3. Wydział Farmaceutyczny UMK,

k.kurpiejewski@uw.edu.pl

Projekt DEFENDER ma na celu opracowanie biozgodnej, biodegradowalnej powłoki polimerowej dla nici chirurgicznych stosowanych w chirurgii naczyniowej i kardiochirurgii, umożliwiającej miejscowe, kontrolowane uwalnianie substancji antymitotycznych: takrolimusu, paklitakselu oraz sirolimusu. Zaprojektowana powłoka opiera się na mieszaninach polimerów o zróżnicowanej kinetyce biodegradacji – oraz chitozanu, który pełnił funkcję komponentu poprawiającego adhezję do podłoża oraz modulującego szybkość uwalniania leku.

Przygotowano 18 różnych formułacji mono- i di-polimerowych o różnym składzie jakościowo-ilościowym, które po połączeniu z trzema substancjami czynnymi dały łącznie 54 wariantów powlekanych nici chirurgicznych. Powłoki nanoszono metodą zanurzeniową, a następnie utrwalano w warunkach kontrolowanej temperatury.

Badania kinetyki uwalniania przeprowadzono w warunkach *in vitro* przez okres 90 dni. Nici zanurzano w 5 mL buforu PBS (pH 7,4, 37°C), pobierając próbki co 72 godziny. Ubytek medium kompensowano świeżym roztworem. Do analiz ilościowych wykorzystano walidowaną metodę HPLC z kolumną Kinetex C18 (150 × 4,6 mm, 5 μm), z fazą ruchomą zawierającą acetonitryl oraz wodę z dodatkiem kwasu mrówkowego. Przepływ razy ruchomej ustalono na 0,8 mL/min, a temperatura kolumny wynosiła 30°C. Detekcję prowadzono przy długościach fal: 210 nm (paklitaksel) oraz 280 nm (takrolimus i sirolimus). Krzywe kalibracyjne były liniowe w całym zakresie stężeń ($R^2 > 0,9995$), a granice oznaczalności dla każdej substancji wynosiły <1 μg/mL.



Rys. 1. Przykładowy chromatogram dla paklitakselu.

Uzyskane profile uwalniania wykazały stabilne, opóźnione uwalnianie leków, utrzymujące się w czasie przez okres ponad 90 dni. Wszystkie testowane powłoki charakteryzowały się wydłużonym profilem uwalniania – a efekt burst release w pierwszej dobie nie przekraczał 5%. Skład formułacji wpływał na szybkość degradacji i czas działania.

Podziękowanie: Fundacja na Rzecz Nauki Polskiej DEFENDER - aktywna powłoka dla szwów naczyniowych
Projekt finansowy ze środków Unii Europejskiej Nr Projektu: FENG.02.07-IP.05-0373/23

Struktury silseskwioxanowe o architekturze otwartej klatki: synteza i zastosowania biologiczne

Marta Madej-Gajewska¹, Tomasz Janek², Monika Gosecka³, Łukasz John^{1,*}

¹Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Polska

²Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności,
ul. Chełmońskiego 37/41, 51-630 Wrocław, Polska

³Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź, Polska

marta.madej-gajewska@uwr.edu.pl.

Poliedryczne oligomeryczne silseskwioxany (POSS) to wyjątkowa klasa związków o strukturze organiczno-nieorganicznej^[1]. Związki te od lat przyciągają uwagę naukowców, dzięki swojej wysokiej stabilności termicznej, możliwości modyfikacji chemicznej i imponującej wszechstronności aplikacyjnej – od biomateriałów^[2,3,4], chemii koordynacyjnej^[5] i katalizy^[3], po innowacyjne formułacje kosmetyków^[6].

Szczególne uwagę w najnowszych badaniach zwracają otwarte struktury POSS, które – w przeciwieństwie do klasycznych, zamkniętych form – oferują znacznie większy potencjał funkcjonalizacji. Dzięki zastosowaniu reakcji hydrosililowania^[7], możliwe było wprowadzenie grup funkcyjnych typu diol do struktury POSS, otwierając nowe możliwości projektowania materiałów kompozytowych o dedykowanych właściwościach biologicznych.

W toku badań opracowano innowacyjny kompozyt oparty na kopolimerze N,N-dimetyloakryloamidu i kwasu 2-akrylamidofenyloboronowego (DMAM/AAPBA), wzbogacony o zmodyfikowane POSS oraz klotrimazol – lek przeciwgrzybiczy. Co istotne, nowo otrzymany materiał wykazał wyższą skuteczność biologiczną wobec *Candida albicans* niż sam klotrimazol – grzyba odpowiedzialnego za przewlekłe i trudne w leczeniu infekcje, które stają się coraz poważniejszym problemem klinicznym na całym świecie. Wyniki badań wskazują, że otrzymany materiał może stanowić innowacyjne rozwiązanie problemu ze zwalczaniem tego patogenu.

Podziękowanie: Badania realizowane w ramach projektu współfinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (grant nr 2020/39/B/ST4/00910).

1. I. Blanco, *Polymers*, **2018**, *10*, 904-913.
2. Ł. John, *Materials Science and Engineering C*, **2018**, *88*, 172-181.
3. Ł. John, J. Ejfler, *Polymers*, **2023**, *15*, 1452.
4. A. Władyczyn, A. Simiczyjew, D. Nowak, J. Wądryńska, Ł. John, *Biomaterials Advances*, **2023**, *146*, 213290.
5. P. Wytrych, J. Utko, M. Stefanski, J. Kłak, T. Lis, Ł. John, *Inorganic Chemistry*, **2023**, *62*, 2913-2923.
6. A. Olejnik, B. Sztorch, D. Brząkański, R. E. Przekop, *Materials*, **2022**, *15*, 1126.
7. M. Walczak, R. Januszewski, A. Franczyk, B. Marciniak, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2018**, *872*, 73-

Degradacja polilaktydu pod lupą: Jak katalizator wpływa na mechanizm procesu?

Aleksandra Marszałek-Harych, Edyta Nizioł, Jolanta Ejfler.

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

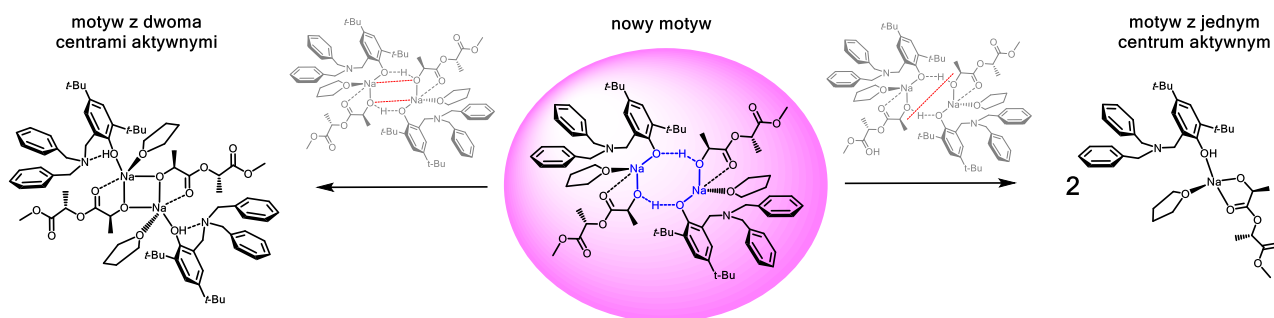
aleksandra.marszalek@uwr.edu.pl

Problem waloryzacji odpadów polimerowych przybiera dziś wymiar globalny, nie tylko w aspekcie degradacji środowiska ale również istotny jest ich wpływ na gospodarkę i jakość życia. Kluczowym wyzwaniem współczesnego przemysłu polimerowego staje się zatem rozwój efektywnych metod recyklingu i upcyklingu tworzyw sztucznych. Aby opracować skuteczne strategie tego typu, konieczne jest dogłębne poznanie mechanizmów kontrolowanej katalitycznej degradacji polimerów i na tej podstawie projektować wydajne ekologiczne katalizatory.

Alternatywą dla tradycyjnych, trudnych do utylizacji petropolimerów są biodegradowalne poliestry, takie jak polilaktyd (PLA), otrzymywany w technologiach zrównoważonych, ponadto charakteryzujący się stale rosnącym potencjałem aplikacyjnym w różnych sektorach przemysłowych.

W ramach naszych badań opracowaliśmy katalizatory umożliwiające kontrolowaną degradację PLA, są to związki koordynacyjne sodu z ligandami aminofenolanowymi i aminonaftalenowymi.¹ W ciele stałym kompleksy aminofenolanowe sodu wykazują charakterystyczny motyw strukturalny – czterocentrowy metalacykl ($O-Na-O-Na$), w którym jon sodu dodatkowo koordynuje atom azotu z aminowego ramienia liganda, kluczowa jest dynamika w roztworze tego ramienia. Taka labilność powoduje dekoordynację atomu azotu tworząc wolne miejsce dla wiązania łańcucha polimeru.

Wyniki eksperymentalne degradacji PLA zostały zweryfikowane badaniami teoretycznymi. Modelowanie DFT pozwoliło na identyfikację struktury aktywnej formy kompleksów sodu oraz optymalizację warunków procesu degradacji PLA. W rezultacie opracowano kryteria doboru ligandów stabilizujących tworzących najbardziej efektywne katalizatory oraz nowy mechanizm kontrolowanej degradacji polilaktydu, Rys.1.²



Rys. Nowy motyw strukturalny aktywnej formy katalizatora sodowego w degradacji PLA.

1. E. Nizioł, D. Jędrzkiewicz, A. Wiencierz, W. Paś, D. Trybuła, W. Zierkiewicz, A. Marszałek-Harych, J. Ejfler, *Inorg. Chem. Front.*, 2023, 10, 1076-1090.

2. E. Nizioł, A. Marszałek-Harych, W. Zierkiewicz, Ł. John, J. Ejfler *Dalton Trans.*, 2024, 53, 12893-12904.

Analiza odporności na płomień kompozytów ABS z zawartością uniepalniaczy fosforowych

Rafał Oliwa¹, Katarzyna Bulanda¹, Mariusz Oleksy¹

¹*Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów*

oliwa@prz.edu.pl.

Przeprowadzono badania nad opracowaniem kompozytów ABS o zwiększonej odporności na płomień do zastosowań w technologii druku 3D. Określono wpływ zawartości i rodzaju uniepalniaczy fosforowych o różnym stopniu utlenienia fosforu na ognioodporność i synergizm ich oddziaływania. Przygotowano kompozyty ABS zawierające 10, 15 i 20% mas. uniepalniaczy fosforowych (polifosforan melaminy MPP, dietylofosfinian glinu AIDPi) oraz ich hybrydowej zawartości w proporcji 1:1, 1:2 i 2:1 w następujących procesach: wytłaczania mieszającego, wytłaczania formującego filament o średnicy 1,75 mm oraz druku 3D kształtek do badań. Otrzymane kompozyty zbadano pod kątem odporności na mały płomień (indeks tlenowy LOI, komora UL94) oraz scharakteryzowano zagrożenie pożarowe oraz szybkość rozprzestrzeniania się płomienia na podstawie danych uzyskanych w analizie kalorymetru stożkowego ubytku masy [1]. W prowadzonych badaniach ustalono stopień oddziaływania hybrydowej mieszaniny uniepalniaczy przez przeprowadzenie ilościowej analizy ich aktywności zarówno w fazie gazowej, jak i w fazie stałej procesu spalania. Aktywność oddziaływania wprowadzonych uniepalniaczy w fazie gazowej ustalono przez określenie efektywnego ciepła spalania EHC. Z kolei zdolność kompozytów do zwęglania w fazie skondensowanej określa ubytek masy po spalaniu PML. Określenie stopnia zmniejszenia szybkości wydzielania ciepła HRR i wydzielonego całkowitego ciepła THR umożliwia ilościowe ustalenie wpływu dodatkowego efektu barierowego od utworzonej zgorzeliny [2]. Określono także efekt synergii oddziaływania pomiędzy uniepalniaczami dla wyznaczonych wskaźników palności za pomocą indeksu efektu synergii $SE_{abs}(M)_{x,y}=const.$ [3]. Prowadzone badania uzupełniono o analizę składu fazowego i chemicznego produktów rozpadu procesu spalania. Wykazano, że aktywność uniepalniaczy w fazie skondensowanej jest decydująca w poprawie bezpieczeństwa pożarowego i odporności na płomień wytworzonych kompozytów (LOI, maksymalna szybkość wydzielania ciepła pHRR, prędkość wzrostu pożaru FIGRA, wydajność przeciwpożarowa FPI).

Podziękowanie: Badania dofinansowano ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa w ramach Programu „Regionalna inicjatywa doskonałości”, nr umowy RID/SP/0032/2024/01.

1. R.V. Petrella, J. Fire Sci., 1994, 12, 14.
2. B. Scharrel, T.R. Hull, Fire Mater., 2007, 31, 327
3. E.D. Weil, Additivity, synergism and antagonism in flame retardancy, [in:] W.C. Kuryla, A.J. Papa (eds.), Flame retardancy of polymeric materials, N.Y. Marcel Dekker, 1975, 185.

Otrzymywanie hydrożelowych materiałów polimerowych z zastosowaniem systemów fotoinicjujących opartych o pochodne perylenu

Kacper Piskorz¹, Magdalena Jankowska¹, Katarzyna Starzak¹, Myong Joon Oh¹, Kasidid Yaemsunthorn¹, Julita Nawrocik², Bartosz Orwat², Ireneusz Kownacki², Joanna Ortyl^{1,3,4}

¹ Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska

² Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska

³ Photo HiTech Ltd., Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków, Polska

⁴ Photo4Chem Ltd., Lea 114, 30-133 Kraków, Polska

kpiskorz.p3@wp.pl, joanna.ortyl@photohitech.com

Fotopolimeryzacja to proces, w którym reakcja polimeryzacji monomerów zostaje zapoczątkowana przez działanie światła, prowadząc do utworzenia trójwymiarowej sieci polimerowej. Obecnie rosnące zainteresowanie wzbudza fotopolimeryzacja aktywowana światłem widzialnym (o długości fali 400–700 nm), ponieważ oferuje wiele korzyści w porównaniu z tradycyjnym utwardzaniem za pomocą promieniowania UV. Do zalet tej metody należą m.in. lepsza zdolność penetracji światła, mniejsze ryzyko uszkodzenia wrażliwych materiałów oraz wyższy poziom bezpieczeństwa dla użytkowników. Kluczową rolę w tym procesie odgrywają układy inicjujące, które potrafią absorbować światło widzialne — mogą to być zarówno proste fotoinicjatory, jak i bardziej złożone systemy fotoredoksove. Obecne badania koncentrują się na opracowaniu nowych inicjatorów, które będą się charakteryzować wysoką efektywnością kwantową, odpornością na utlenianie oraz zgodnością biologiczną.

Jednym z najbardziej obiecujących zastosowań fotopolimeryzacji jest synteza hydrożeli — miękkich, silnie uwodnionych materiałów o polimerowej strukturze sieciowej, które mogą wchłaniać znaczne ilości wody, nie tracąc przy tym swojej mechanicznej spójności. Hydrożele mają szerokie zastosowanie, m.in. w inżynierii tkankowej, systemach dostarczania leków, diagnostyce oraz jako matryce do hodowli komórek. Dzięki fotopolimeryzacji możliwe jest dokładne kształtowanie struktury hydrożeli w przestrzeni oraz ich modyfikacja chemiczna, co umożliwia projektowanie zaawansowanych, biomimetycznych materiałów.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących różnych systemów fotoinicjujących, zdolnych do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w długofalowym zakresie światła widzialnego. W ramach badań wykonano szereg pomiarów mających na celu określenie właściwości spektroskopowych. Ponadto, zastosowano technikę FT-IR w czasie rzeczywistym do analizy kinetyki procesu fotopolimeryzacji oraz oceny skuteczności badanych systemów inicjujących, opartych o pochodne perylenu, w syntezie materiałów hydrożelowych. Wykonano również testy aplikacyjne, w których sprawdzono przydatność opracowanych kompozycji w technologii druku 3D.

Podziękowanie: Badania były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki (NCN, Polska), OPUS LAP 20, tytuł: "Zaawansowane fotoutwardzalne nanokompozyty polimerowe otrzymywane z wykorzystaniem technologii szybkiego prototypowania 3D-VAT", Grant nr 2020/39/I/ST5/03556

1. Xia, Y., & Xie, Z. (2021). Visible-Light Photopolymerization: Recent Advances and Applications in Biomedical Engineering. *Biomaterials Science*, 9(12), 4430–4447.

2. Zhou, L., Gao, Y., Liu, W., & Shen, J. (2020). Hydrogels Prepared by Photopolymerization: Materials, Properties and Biomedical Applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 139, 100518.



Nowa generacja systemów fotoinicjujących opartych na pochodnych chinoliny i chinoksaliny oraz kwasach organicznych do zastosowania w wypełnieniach stomatologicznych

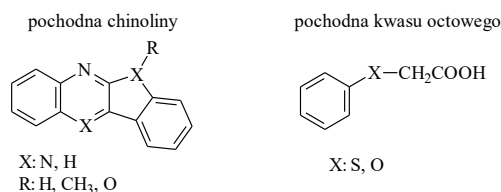
Ilona Pyszka, Beata Jędrzejewska

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska im. J. J. Śniadeckich

Ilona.Pyszka@pbs.edu.pl

Obecnie najczęściej stosowanym fotoinicjatorem w stomatologicznych materiałach światłoutwardzalnych jest kamforochinon (CQ), który w parze z aminami pełni funkcję inicjatora polimeryzacji rodnikowej monomerów metakrylowych [1]. Mimo szerokiego zastosowania, CQ wykazuje istotne ograniczenia, takie jak niska absorpcja światła w zakresie widzialnym, żółta barwa oraz ograniczona efektywność inicjowania w głębszych warstwach materiału. W świetle rosnących wymagań klinicznych i estetycznych, poszukiwanie alternatywnych, bardziej wydajnych i stabilnych fotoinicjatorów stało się istotnym kierunkiem badań [2-3].

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań nad nową grupą barwników pochodnych chinoliny i chinoksaliny, zaprojektowanych i zsyntetyzowanych w celu uzyskania wysoce efektywnych systemów fotoinicjujących (Rys. 1). W przeciwieństwie do konwencjonalnych układów typu CQ/amina, nowo opracowane systemy wykorzystują organiczne kwasy – głównie pochodne kwasu octowego – jako donory elektronów. Takie podejście eliminuje potrzebę stosowania łatwo utleniających się i potencjalnie toksycznych amin trzeciorzędowych, co istotnie wpływa na biogodność materiału i jego stabilność w czasie [4].



Rys. 1. Struktury związków wykorzystanych w badaniach.

Analiza spektralna, fotofizyczna oraz kinetyczna pozwoliła wyselekcjonować najbardziej obiecujące kombinacje barwnik–kwas, wykazujące znakomitą efektywność inicjowania polimeryzacji zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i w symulowanych warunkach jamy ustnej. Dodatkowo, przeprowadzono badania z wykorzystaniem różnych monomerów alternatywnych wobec Bis-GMA, takich jak monomery o obniżonej lepkości i zwiększonej reaktywności. Pozwoliło to na zaprojektowanie nowej matrycy organicznej o korzystnych właściwościach mechanicznych, lepszej konwersji wiązań podwójnych oraz mniejszym skurczu polimeryzacyjnym [5].

Otrzymane systemy fotoinicjujące charakteryzują się szerokim zakresem absorpcji w obszarze światła niebieskiego, co umożliwia efektywne ich wykorzystanie z typowymi lampami LED stosowanymi w gabinetach stomatologicznych. Równocześnie eliminacja żółtawej barwy CQ pozwala na uzyskanie materiałów o lepszych walorach estetycznych, co jest szczególnie istotne w przypadku wypełnień w odcinku przednim uzębienia.

Prezentowane badania stanowią podstawę do opracowania nowoczesnych, wysoce wydajnych i bezpiecznych systemów światłoutwardzalnych do zastosowań w stomatologii, które przewyższają dotychczasowe rozwiązania zarówno pod względem właściwości fotoinicjujących, jak i końcowych właściwości mechanicznych i fizyko-chemicznych materiałów kompozytowych.

1. I. Pyszka, Z. Kucybała, J. Pączkowski, *Macromol. Chem. Phys.* 2004, 205, 1
2. W.F. Schroeder, C.I. Vallo, *Dent. Mater.* 2007, 23, 1313
3. D.C.R.S. de Oliveira, M.G. Rocha, A. Gatti, A.B. Correr, J.L. Ferracane, M.A.C. Sinhoret, *J. Dent.* 2015, 43, 1565
4. I. Pyszka, B. Jędrzejewska, *Int. J. Mol. Sci.* 2024, 25, 4289

**Enzymatyczne sieciowanie jako zrównoważone podejście
w produkcji kompozytów hydrożelowych sporządzonych
z modyfikowanego chitozanu, fibroiny jedwabnej i hydroksyapatytu
przeznaczonych do regeneracji ubytków kości podchrzęstnej**

Agnieszka Sobczak-Kupiec¹, Katarzyna Haraźna¹, Dominika Trager¹,
Karina Niziołek², Dagmara Słota^{1,2}, Kamila Lis², Bożena Tyliczyczak¹

¹ Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Katedra Inżynierii Materiałowej,
al. Jana Pawła II 37, 31-864 Kraków, Polska; e-mail: agnieszka.sobczak-kupiec@pk.edu.pl;

² Politechnika Krakowska, Szkoła Doktorska Politechniki Krakowskiej, Wydział Inżynierii Materiałowej
i Fizyki, Katedra Inżynierii Materiałowej, al. Jana Pawła II 37, 31-864 Kraków, Polska;

Wraz z wydłużającą się średnią długością życia oraz coraz większą aktywnością ludzi w podeszłym wieku, rośnie liczba przypadków wymagających interwencji chirurgicznych polegających na zastępowaniu uszkodzonych fragmentów kości odpowiednimi substytutami. Najnowsze badania wskazują, że przy projektowaniu takich materiałów niezbędne jest uwzględnienie nie tylko potencjału regeneracji samej tkanki kostnej, ale również chrząstki oraz struktury przejściowej łączącej te dwie tkanki.

W związku z tym prezentowana praca skupia się na zaprezentowaniu metody wytwarzania oraz właściwościach bioaktywnego kompozytu stworzonego na bazie sieciowanej mieszaniny chitozanu zmodyfikowanego N-acetylocysteiną, fibroiny jedwabiu, peroksydazy o aktywności katalitycznej 250 U, nadtlenu wodoru oraz hydroksyapatytu. Wykorzystanie tiolowanego chitozanu, nietoksycznego biopolimeru o właściwościach przeciwutleniających; fibroiny jedwabiu, która jest naturalnym polimerem wspomagającym wiązanie białek tkankowych, oraz hydroksyapatytu – ceramicznego składnika wykazującego zdolności osteoindukcyjne, umożliwia otrzymanie materiału charakteryzującego się cechami pożądanymi przy projektowaniu implantów zastępujących tkankę kostną. Połączenie tych komponentów stanowi efektywną strategię naśladowania struktury i funkcji macierzy zewnątrzkomórkowej naturalnej tkanki.

Istotnym elementem innowacyjnym prezentowanej w pracy technologii jest możliwość przeprowadzenia procesu sieciowania bezpośrednio w miejscu aplikacji implantu. Umożliwia to zastosowanie enzymatycznego mechanizmu sieciowania z użyciem peroksydazy chrzanowej (HRP), której optymalne działanie przypada na temperaturę fizjologiczną, czyli 37°C. Dzięki precyzyjnie kontrolowanemu czasowi sieciowania możliwe jest bezpieczne i skuteczne dostarczenie materiału do miejsca regeneracji, a następnie jego stabilizacja in situ. Co istotne, opracowana formuła może zostać wzbogacona o odpowiednie substancje bioaktywne, które wspierają leczenie zmian związanych z osteoporozą, pomagają w zwalczaniu infekcji bakteryjnych i grzybiczych, a także mogą ograniczać przewlekły stan zapalny obecny w miejscu wszczepienia.

Biorąc powyższe pod uwagę, zaproponowany materiał stanowi obiecujące rozwiązanie do wspomagania odbudowy niewielkich ubytków w obrębie tkanki kostnej i chrzęstnej.

Podziękowanie: Project “Hierarchical approaches for osteochondral tissue engineering”. This research was funded in whole by National Science Centre, Poland, grant no. UMO-2022/45/B/ST8/02557. K. Haraźna dziękuje Fundacji na rzecz Nauki Polskiej za wsparcie finansowe w ramach stypendium START, Grant nr START 022.2024.

**Analiza struktury stereokontrolowanych oligourethanów
z wykorzystaniem 2D ROESY NMR i dynamiki molekularnej**Maksymilian Szatko^{1,2}, Tadeusz Andruniów¹, Róża Szweda²¹ *Instytut Materiałów Zaawansowanych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska*² *Laboratorium Programowalnych Polimerów, Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im.
Adama Mickiewicza, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań*

Postęp w dziedzinie chemii polimerów otwiera nowe możliwości w projektowaniu makrocząsteczek zdolnych do przyjmowania ściśle określonych struktur przestrzennych. Szczególnie interesujące są polimery o kontrolowanej sekwencji, które dzięki precyzyjnie zaprojektowanej sekwencji monomerycznej zdolne są do samorzutnego formowania uporządkowanych konformacji [1-3]. Dokładne określenie struktury takiej makrocząsteczki wymaga jednak zaawansowanych narzędzi, umożliwiających wgląd w ich strukturę na poziomie atomowym.

W naszych badaniach wykorzystaliśmy połączenie spektroskopii NMR oraz dynamiki molekularnej (MD) w celu zbadania struktury oraz dynamiki konformacyjnej modelowego stereokontrolowanego oligourethanu. Obie techniki okazały się komplementarne – dane z MD pozwoliły na przewidywanie możliwych konformacji oligomeru oraz ich stabilności w zależności od rodzaju otaczającego środowiska, natomiast pomiary widm dwuwymiarowych ROESY dostarczyły informacji strukturalnych na podstawie korelacji przestrzennych potwierdzających bliskie sąsiedztwo poszczególnych protonów. Zestawienie danych z MD i NMR pozwoliło jednoznacznie potwierdzić formowanie się struktur helikalnych w niepolarnych środowiskach rozpuszczalnikowych, podczas gdy w rozpuszczalnikach polarnych nie obserwowano stabilnych konformacji.

Podejście łączące MD i NMR okazuje się zatem niezwykle skuteczne w badaniach nad złożonymi systemami makrocząsteczek, pozwalając na identyfikację subtelnych detali konformacyjnych i zrozumienie mechanizmów odpowiedzialnych za formowanie się struktur wyższego rzędu w syntetycznych polimerach.

Podziękowanie: Badania były sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (2021/43/I/ST4/01294). Obliczenia zostały przeprowadzone przy użyciu zasobów udostępnionych przez Wrocławskie Centrum Sieciowe i Superkomputerowe (<http://wcsc.pl>). Pomiary NMR zostały wykonane przez dr. Rafała Konefała z Centrum NanoBioMedycznego UAM.

1 R. Szweda, Progress in Polymer Science 2023, 145, 101737.

2 E. Laurent, R. Szweda, J. F. Lutz, Macromolecular Engineering 2022, 1.

3 M. Szatko, W. Forysiak, S. Kozub, T. Andruniów, R. Szweda, ACS Biomater. Sci. Eng. 2024

Wpływ parametrów syntezy na właściwości nanocząstek PHA: Podstawa do racjonalnego projektowania systemów dostarczania leków

Rafał Szostecki, Maciej Guzik, Krzysztof Szczepanowicz

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk, Kraków, Polska

krzysztof.szczepanowicz@ikifp.edu.pl

Nanomedycyna niesie ze sobą ogromną obietnicę zrewolucjonizowania medycyny spersonalizowanej poprzez rozwój nowych formułacji, w tym systemów dostarczania leków, które mogą pomóc w rozwiązaniu wielu nierozwiązanych problemów zdrowotnych, takich jak choroby cywilizacyjne i bardzo trudne do leczenia schorzenia neurologiczne. Wynika to z faktu, że materiały w nanoskali oddziałują z układami biologicznymi skuteczniej i wydajniej dzięki swoim specyficznym właściwościom fizykochemicznym, takim jak rozmiar (wpływający na wychwyt komórkowy), kształt (wpływający na czas krążenia) i chemia powierzchni (umożliwiająca celowane dostarczanie).

Nanocząstki polimerowe, w szczególności te oparte na biokompatybilnych i biodegradowalnych poli(hydroksyalkanianach) (PHA), stanowią obiecującą platformę dla systemów dostarczania leków. Ich zdolność do enkapsulacji i ochrony substancji terapeutycznych, w połączeniu z możliwością regulacji właściwości fizykochemicznych, takich jak rozmiar, ładunek powierzchniowy i szybkość degradacji, czyni je niezwykle wszechstronnymi narzędziami. Dzięki tym cechom nanocząstki pozwalają na kontrolowane uwalnianie leku i kierowanie go do konkretnych tkanek lub komórek, przewyższając ograniczenia tradycyjnych metod podawania leków, takie jak niska rozpuszczalność, szybka degradacja czy niepożądane efekty uboczne. Precyzyjne projektowanie tych nanostruktur umożliwia poprawę biodostępności leków, wydłużenie czasu krążenia w organizmie oraz znaczną poprawę wyników terapeutycznych.

W kontekście tych badań, nanocząstki PHA oraz poli(kwasu mlekowo-glikolowego) (PLGA) zostały wybrane jako modelowa platforma do systemów dostarczania leków ze względu na ich biokompatybilność i biodegradowalność. Osiągnięcie optymalnej skuteczności terapeutycznej opiera się w dużej mierze na właściwościach fizykochemicznych tych nanonośników, w tym rozmiarze, ładunku powierzchniowym i wydajności enkapsulacji leku.

Celem badania była systematyczna ocena wpływu parametrów syntezy na właściwości nanocząstek polimerowych przygotowywanych metodą nanoprecypitacji. Przeanalizowano kluczowe zmienne, takie jak stężenie polimeru, rodzaj i proporcje rozpuszczalnika oraz stężenie surfaktantu, w kontekście ich wpływu na rozkład rozmiarów, potencjał zeta oraz morfologię nanocząstek. Rozmiar i morfologię cząstek scharakteryzowano za pomocą dynamicznego rozpraszania światła (DLS) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), natomiast potencjał zeta oceniono jako miarę ładunku powierzchniowego. Ponadto zbadano wydajność enkapsulacji modelowego leku – kumaryny 6, a także hydrofobowych substancji terapeutycznych, takich jak paklitaksel (lek przeciwnowotworowy) czy kannabidiol (CBD) o działaniu neuroprotektynowym.

Uzyskane wyniki wykazały istotną korelację pomiędzy badanymi parametrami syntezy a właściwościami nanocząstek. Dostarczone dane stanowią cenny wkład w racjonalne projektowanie i optymalizację systemów dostarczania leków opartych na PHA i PLGA, umożliwiając precyzyjne dostosowanie ich właściwości do specyficznych zastosowań terapeutycznych.

Podziękowanie: Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe (Grant no. 2020/39/B/NZ7/01913).

Natural Waste-Reinforced P(3HB-co-4HB) for Sustainable Biocomposites

Abhishek Thakur^{1,2}, Marta Musioł¹, Silke Andrä-Žmuda¹, Kamil Dawid¹, Henryk Janeczek¹, Khadar Duale¹, Anna Hercog³, Marek Kowalczyk¹

¹*Center of Polymer and Carbon Materials, Polish Academy of Sciences,
M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-800 Zabrze, Poland*

²*Joint Doctoral School, Silesian University of Technology, Akademicka 2A, 44-100, Gliwice, Poland*

³*SPIN-Lab Centre for Microscopic Research on Matter, University of Silesia in Katowice,
ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów, Poland*

Abhishek.Thakur@polsl.pl, athakur@cmpw-pan.pl

This study explores the degradation behaviour of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) [P(3HB-co-4HB)] composites reinforced with wood flour and beetroot powder under different environmental conditions. In particular, the aim of the study is to assess the impact of natural fillers on the degradation process and stability of the polymer matrix. The materials were subjected to both hydrolytic degradation and composting conditions, simulating real-life disposal environments. Thermal and structural properties of the composites were characterized before and after degradation using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and gel permeation chromatography (GPC). The introduction of wood flour and beetroot powder into the P(3HB-co-4HB) notably affected its crystallinity and thermal behaviour. DSC results showed changes in melting and crystallization temperatures, suggesting alterations in polymer chain mobility. TGA showed that addition of the fillers increased the residual mass, the increase in thermal stability of the matrix observed after the introduction of wood flour as a filler, but the evident changes was not observed after the addition of wood flour with beetroot compared to neat P(3HB-co-4HB). GPC analysis shows that the molar mass of the composite containing only wood flour after processing is slightly lower than for the pure matrix, despite the increase in thermal stability. However, after the addition of beetroot flour to the composite, the molar mass is higher than for the pure matrix. The degradation result revealed that the filler type significantly influenced both the rate and extent of material breakdown. The results suggest that incorporating waste-based natural fillers not only influences the properties of P(3HB-co-4HB) but also provides a way to control their environmental degradation rates. Overall, such composites offer promising potential for sustainable packaging and agricultural applications, where tailored life spans are essential for product performance and ecological impact.

Acknowledgement: This work is supported by the Silesia 2021-2027 program, co-financed by the European Union through the transition fund. Contract no. UDA FESL.10.25 IZ.01 07 E7 /23 00.

1. Gómez-Gast, N., López Cuellar, M.D.R., Vergara-Porras, B. and Vieyra, H., 2022. Biopackaging potential alternatives: Bioplastic composites of polyhydroxyalkanoates and vegetal fibers. *Polymers*, 14(6), p.1114.
2. Subramaniyan, V., Sellamuthu, P.S. and Sadiku, E.R., 2023. Polyester-Based Composites Reinforced with Rice Husk Fillers. In *Polyester-Based Biocomposites* (pp. 161-182). CRC Press.
3. Feng, Y., Hao, H., Lu, H., Chow, C.L. and Lau, D., 2024. Exploring the development and applications of sustainable natural fiber composites: A review from a nanoscale perspective. *Composites Part B: Engineering*, p.111369.
4. Rajesh Banu, J. and Godvin Sharmila, V., 2023. Review on food waste valorisation for bioplastic production towards a circular economy: sustainable approaches and biodegradability assessment.
5. Thomas, S., Shumilova, A.A., Kiselev, E.G., Baranovsky, S.V., Vasiliev, A.D., Nemtsev, I.V., Kuzmin, A.P., Sukovaty, A.G., Avinash, R.P. and Volova, T.G., 2020. Thermal, mechanical and biodegradation studies of biofiller based poly-3-hydroxybutyrate biocomposites. *International journal of biological macromolecules*, 155, pp.1373-1384.

Ekologiczne pasty pigmentowe – nowa technologia bez biocydów

Marta Tokarska

Inchem Polonia Sp. z o.o.

**S06
P21**

Obecnie na rynku chemii budowlanej dominują pasty pigmentowe stabilizowane z użyciem biocydów. Choć zapewniają one wymaganą trwałość mikrobiologiczną, to jednocześnie budzą wątpliwości środowiskowe oraz wpisują się w coraz bardziej restrykcyjne regulacje dotyczące stosowania substancji biobójczych. Alternatywne rozwiązania są ograniczone i wciąż nie zapewniają odpowiedniego poziomu stabilności w dłuższym czasie przechowywania.

W odpowiedzi na te wyzwania, nasz projekt badawczo-rozwojowy skoncentrował się na opracowaniu innowacyjnych past pigmentowych pozbawionych dodatku biocydów. Opracowano technologię produkcji past pigmentowych pozbawionych biocydów, w których odporność mikrobiologiczną zapewniają warunki procesu oraz dodatkowe metody wspomagające. Wykorzystano podwyższoną temperaturę (65–75°C), odkażanie wody procesowej promieniowaniem UV-C oraz pakowanie w atmosferze ochronnej.

Przeprowadzone badania wykazały, że opracowane formuły spełniają wymagania w zakresie odporności mikrobiologicznej, stabilności reologicznej oraz jakości barwienia, jednocześnie eliminując konieczność stosowania konwencjonalnych środków konserwujących.

Podziękowanie: Projekt sfinansowany ze środków Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Łódzkiego na podstawie umowy nr RPLD.01.02.02-10-0050/21-00.



Ekoinnowacje w Konfekcjonowaniu: Pasty Pigmentowe dla Zrównoważonej Przyszłości

Marta Tokarska

Inchem Polonia Sp. z o.o.

Obecnie na rynku nie istnieje rozwiązanie, które łączyłoby pełną dokładność dozowania past pigmentowych z proekologicznym podejściem do konfekcjonowania. Większość dostępnych produktów wymaga stosowania butelek polietylenowych, co generuje odpady i negatywnie wpływa na środowisko.

W odpowiedzi na te wyzwania, nasz projekt badawczo-rozwojowy skoncentrował się na opracowaniu innowacyjnego produktu – pasty pigmentowej zamkniętej w rozpuszczalnej kapsułce. To nowatorskie rozwiązanie eliminuje konieczność korzystania z plastikowych opakowań, a kapsułka całkowicie rozpuszcza się w farbie lub tynku. Dzięki temu, produkt pozwala na 100% dokładność dozowania. Przeprowadzone badania wykazały również, że nasz produkt zachowuje stabilność i swoje właściwości w różnych warunkach klimatycznych.

Podziękowanie: Projekt sfinansowany ze środków NCBiR na podstawie umowy nr POIR.01.01.01-00-0980/21-01.



Wpływ modyfikowanego grafenu na przejście szkliste poli(chlorku winylu)Jolanta Tomaszewska¹, Aneta Woźniak-Braszak², Sławomir Wilczewski¹, Paweł Bilski²¹*Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Seminaryjna 3, 85-326, Bydgoszcz*²*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Fizyki i Astronomii,
Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań*

jolanta.tomaszewska@pbs.edu.pl

Zjawisko przejścia szklistego poli(chlorku winylu) (PVC) pozostaje zagadnieniem nie w pełni poznany, szczególnie w kontekście wpływu różnego rodzaju modyfikatorów stosowanych w celu poprawy wybranych właściwości funkcjonalnych tego polimeru. Celem pracy była ocena wpływu nanonapełniaczy węglowych w postaci grafenu (GN) i grafenu modyfikowanego kurkuminą (GN@CU) na temperaturę przejścia szklistego nieplastifikowanego PVC.

Nanokompozyty na osnowie PVC wytworzono metodą wylewania folii z roztworu w tetrahydrofuranie, z zastosowaniem nanonapełniaczy, które wprowadzano w ilości od 0,01 do 1,0% wag. W celu oceny wpływu nanododatku węglowego na zależną od temperatury dynamikę molekularną łańcuchów PVC, przeprowadzono badania właściwości termicznych i mechanicznych z wykorzystaniem technik: dynamicznej mechanicznej analizy termicznej (DMTA) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), pomiarów dielektrycznych oraz, szczególnie wartościowej w ocenie dynamiki molekularnej, spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) w stanie stałym.

W zakresie stosowanych stężeń nanonapełniaczy grafenowych, największy wpływ na wzrost temperatury przejścia szklistego (T_g) zaobserwowano po wprowadzeniu do osnowy PVC zaledwie 0.01 % grafenu modyfikowanego kurkuminą (GN@CU). Efekt ten stwierdzono niezależnie od zastosowanej techniki badawczej, przy czym był on najbardziej widoczny w przypadku badań dielektrycznych, a najmniej zauważalny w analizie termicznej. Stwierdzony przy tym stężeniu nanododatku wzrost T_g o 8°C, który można przypisać lepszej, w porównaniu do grafenu niemodyfikowanego, dyspersji GN@CU w matrycy polimerowej oraz silnym oddziaływaniom międzyfazowym polimer-napełniacz.

Zaproponowana w niniejszej pracy biofunkcjonalizacja powierzchni grafenu przyczyniła się do zwiększenia tych oddziaływań, co wpływa na wzrost temperatury zeszklenia i jednocześnie zwiększenie sztywności materiału kompozytowego. Wyraźniejszy efekt usztywnienia makrocząsteczek związany jest z lepszą kompatybilnością napełniacza i polimeru dzięki fizycznym oddziaływaniom $\pi-\pi$, skutkującym ograniczeniem ruchliwości łańcuchów PVC. Ograniczenie lokalnych ruchów segmentów łańcuchów polimerowych potwierdzono na podstawie wyników analizy czasów relaksacji spin-sieć (T_1) oraz wyznaczonej energii aktywacji E_a .

Porównując wartości temperatury zeszklenia otrzymane różnymi technikami zastosowanymi w pracy, bardziej przydatne do oceny zmian temperaturowych przejścia szklistego wydają się techniki dynamiczne, oparte na efektach związanych z ruchliwością łańcuchów polimerowych oraz ich odpowiedzią na zmienne obciążenia mechaniczne i zmienne pole elektryczne. Uzupełnienie metod wyznaczenia temperatury zeszklenia o spektroskopię NMR, pozwalającą na ocenę ruchliwości segmentów łańcuchów, jest szczególnie wartościowe w kontekście oddziaływań nanocząstek grafenu (GN) z makrocząsteczkami polimeru na poziomie molekularnym. Ma to istotne znaczenie w projektowaniu materiałów o właściwościach wymaganych do określonych zastosowań, m.in. przeznaczonych do wytwarzania elementów o stabilnych właściwościach mechanicznych w podwyższonej temperaturze.

Sole jodoniowe na bazie chromoforów stilbenowych jako jednoskładnikowe fotoinicjatory do kadziowego kationowego druku 3D

Katarzyna Wolny¹, Filip Petko^{1,2}, Magdalena Jankowska¹,
Mariusz Galek², Małgorzata Noworyta¹, Roman Popielarz¹, Joanna Ortyl^{1,2,3}

¹Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków,

²Photo HiTech, ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków, Polska

³Photo4Chem, ul. Lea 114, 30-348 Kraków, Polska,

katarzyna.wolny@student.pk.edu.pl

Fotoinicjatory to związki chemiczne, które pod wpływem promieniowania świetlnego ulegają rozpadowi, generując aktywne chemicznie formy inicjujące proces polimeryzacji.

W niniejszej pracy zaprezentowano nową grupę jednoskładnikowych fotoinicjatorów kationowych z grupy soli jodniowych zawierających chromofory typu stilben. Związki te zostały zaprojektowane w celu zwiększenia wydajności kwantowej generowania superkwasu oraz przesunięcia ich zakresu absorpcji w stronę światła widzialnego, co czyni je aktywnymi przy użyciu powszechnie dostępnych źródeł LED (365, 405 i 430 nm), bez konieczności stosowania dodatkowych fotosensybilizatorów.

Opracowane fotoinicjatory wykazały do dziesięciokrotnie wyższą wydajność generowania kwasu w porównaniu do klasycznych analogów benzylidenowych oraz skutecznie inicjowały kationową polimeryzację monomerów epoksydowych (np. CADE, DGEBA), oksetanów (np. OXT-221), a także – w wybranych przypadkach – wolnorodnikową polimeryzację akrylanów (np. TMPTA). Przeprowadzone badania fotofizyczne, fotochemiczne i elektrochemiczne potwierdziły korzystne właściwości optyczne, wysoką fotoreaktywność, korzystne potencjały redoks oraz dobrą stabilność termiczną badanych związków. Szczególnie efektywne okazały się pochodne zawierające ugrupowania naftalenowe, charakteryzujące się najlepszą absorpcją w zakresie 405 nm oraz najwyższą wydajnością generowania superkwasu. Opracowane fotoinicjatory znajdują zastosowanie jako jednoskładnikowe układy fotoinicjujące w technologii kationowego druku 3D typu *vat*, umożliwiając precyzyjne utwardzanie materiałów kompozytowych w temperaturze pokojowej.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (Warszawa, Polska) za sfinansowanie syntezy i badań fotoinicjatorów kationowych w ramach projektu INNOCHEM (numer umowy POIR.01.02.00-00-0038/16-00).

1. Garra, P.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J.

Redox Two-Component Initiated Free Radical and Cationic Polymerizations: Concepts, Reactions and Applications. *Prog. Polym. Sci.* 2019, 94, 33–56.

2. Ligon, S. C.; Liska, R.; Stampfl, J.; Gurr, M.; Mülhaupt, R.

Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chem. Rev.* 2017, 117 (15), 10212–10290.

Bezizocyjanianowe poli(węglano-uretany) – synteza metodą polikondensacji w stanie stałym oraz analiza struktury i właściwości

Dominik Wołosz¹, Aleksandra Marta Fage², Grzegorz Węgrzyk³, Martyna Musiatowicz¹, Subrajeet Deshmukh⁴, Maria Balk⁵, Tomasz Gołofit¹, Robert Brüll⁴, Paweł Grzegorz Parzuchowski¹

¹ – Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Warszawa, Polska

² – Fraunhofer Institute for Chemical Technology ICT, Pfinztal, Niemcy

³ – Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Warszawa, Polska

⁴ – Fraunhofer Institute for Structural Durability and System Reliability LBF, Darmstadt, Niemcy

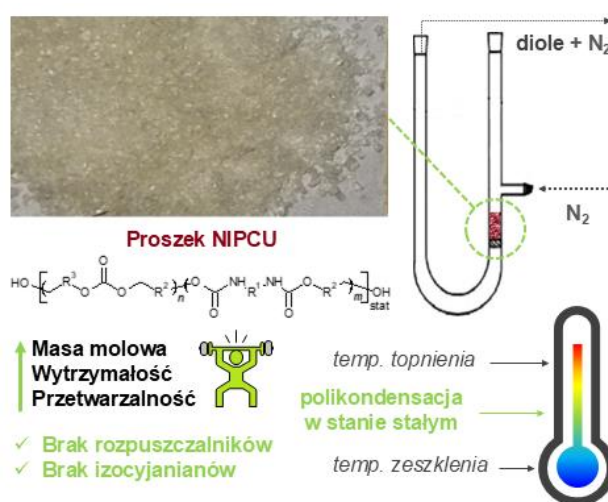
⁵ – Institute of Functional Materials for Sustainability, Helmholtz-Zentrum Hereon, Teltow, Niemcy

dominik.wolosz@pw.edu.pl

Bezizocyjanianowe poli(węglano-uretany) (NIPCU) stanowią zrównoważoną alternatywę dla klasycznych poliuretanów, wpisującą się w nurt zielonej chemii dzięki wykorzystaniu pochodnych CO₂. W literaturze były one dotychczas otrzymywane głównie poprzez polikondensację w stopie biskarbaminianów z oligowęglanodiolami.^{1,2} Produkty polikondensacji wykazywały strukturę zbliżoną do klasycznych PU, a ich właściwości można było łatwo dostosowywać do wymaganych zastosowań. Jednak duża lepkość stopu podczas syntezy ograniczała dalszy przebieg procesu i uzyskanie dużej masy molowej.

W odpowiedzi na te wyzwania opracowano innowacyjną metodę syntezy NIPCU w stanie stałym, umożliwiającą kontynuowanie polikondensacji pomimo wzrostu lepkości stopu. Semi-krystaliczne prepolimery NIPCU były najpierw rozdrabniane i krystalizowane, a następnie kondensowane w U-kształtnym reaktorze w przepływie gazu obojętnego w temperaturze większej niż temperatura zeszklenia i mniejszej niż temperatura topnienia (Rys. 1).

Kluczowym aspektem badań było zbadanie wpływu rozdrobnienia prepolimeru oraz temperatury na przebieg syntezy. Ważne było także poznanie mechanizmu polikondensacji poprzez analizę struktury destylatów. Otrzymane materiały analizowano przy użyciu technik NMR, FT-IR, GPC, DSC, TGA, a także testów (termo)mechanicznych.



Rys. 1. Synteza NIPCU metodą polikondensacji w stanie stałym.

1. D. Wołosz*, P.G. Parzuchowski, K. Rolińska, *Macromolecules*, 2022, **55** (12), 4995-5008.

2. D. Wołosz*, P.G. Parzuchowski, *Polymer*, 2022, **254**, 125026.

67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



S07
CHEMIA
TEORETYCZNA
I OBLICZENIOWA

Fully self-consistent finite temperature GW for correlated systemsVibin Abraham¹, Jacob Adamski¹, Selina Dirnboeck², Gaurav Harsha¹, Pavel Pokhilko¹,
Munkhorgil Wang¹, Ming Wen¹, Dominika Zgid^{1,2}¹Chemistry Department, University of Michigan, Ann Arbor, MI, 48109, USA²Physics Department, University of Michigan, Ann Arbor, MI, 48109, USA

e-mail: zgid@umich.edu

In this talk, I will discuss our progress in using the fully self-consistent GW method for the description of correlated systems. I will focus on: (i) implementing the relativistic version of scGW for molecules and solids containing heavy elements using the exact two-component (X2C) Coulomb approximation; (ii) including finite-temperature corrections; (iii) addressing vertex corrections, which in principle should allow us to improve upon the parent GW method; and (iv) tackling the problem of disorder treatment in solids.

The fully self-consistent GW (scGW) method, based on the iterative solution of the Dyson equation, offers a consistent framework for describing both ground and excited states without reliance on a mean-field reference. First, I will demonstrate how self-consistent GW yields superior results compared to G_0W_0 with a PBE reference, notably by eliminating the starting-point dependence. The photoelectron spectra obtained at the X2C level show very good agreement with experimental data. Additionally, we find that scGW provides accurate estimates of ionization potentials for inner d-shell orbitals.

Next, I will address potential systematic improvements of the GW method by including vertex corrections, and I will present our findings showing that current fully self-consistent GW+vertex implementations fail to consistently improve the overall results.

Finally, I will present X2C-1e scGW calculations for solids such as semiconductors, metals, conventional insulators, and topological insulators. We will analyze standard properties such as band structures, equilibrium lattice constants, and bulk moduli, as well as discuss finite-temperature transitions and zeros of Green's functions, which may enable a novel approach to uncovering properties of topological materials. At last, I will finish the discussion by presenting the prospects of extending the GW formalism to treat disordered systems.

[1] Chia-Nan Yeh, Avijit Shee, Qiming Sun, Emanuel Gull, Dominika Zgid, Relativistic self-consistent: Exact two-component formalism with one-electron approximation for solids, *PRB*, 106, 085121.

[2] Vibin Abraham, Gaurav Harsha, Dominika Zgid, Relativistic Fully Self-Consistent GW for Molecules: Total Energies and Ionization Potentials, *J. Chem. Theory Comput.* 2024, 20, 11, 4579–4590.

[3] Harsha Gaurav, Abraham Vibin, Dominika Zgid, Challenges with relativistic GW calculations in solids and molecules, 10.1039/D4FD00043A (Paper) *Faraday Discuss.*, 2024.

[4] P Pokhilko, CN Yeh, MA Morales, D Zgid, Tensor hypercontraction for fully self-consistent imaginary-time GF2 and GWSOX methods: Theory, implementation, and role of the Green's function second-order exchange for intermolecular interactions, *J. Phys. Chem.* 161, 084108.



Kwantowa kontrola ultrazimnych zderzeń i reakcji chemicznych

Michał Tomza

Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski

Michal.Tomza@fuw.edu.pl

Ultrazimne atomy i cząsteczki stanowią wyjątkowe pole doświadczalne dla chemii i fizyki kwantowej, ponieważ przy ultraniskich temperaturach efekty kwantowe i możliwości kontroli kwantowej ulegają wzmocnieniu [1]. Takie układy otwierają liczne, fascynujące perspektywy badawcze – od reakcji chemicznych kontrolowanych kwantowo i symulacji kwantowych po precyzyjne pomiary spektroskopowe, które badają fundamentalne prawa natury.

Przedstawię nasze najnowsze wyniki obliczeń *ab initio* struktury elektronowej oraz wielokanałowego rozpraszania kwantowego, które mają na celu proponowanie, kierowanie i wyjaśnianie eksperymentów w ultraniskich temperaturach. Rozpocznę od ultrazimnych mieszanin jon–atom, w których pojedynczy jon w pułapce Paula jest zanurzony w ultrazimnym gazie atomowym. Wcześniej, we współpracy z grupami eksperymentalnymi w Amsterdamie i we Fryburgu, osiągnęliśmy i wyjaśniliśmy kwantowy reżim zderzeń jon–atom, objawiający się poprzez rezonanse kształtu [2] oraz ich kwantową kontrolę za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego, obserwowaną jako magnetyczne rezonanse Feshbacha [3]. Obecnie odkryliśmy, że przy spełnieniu określonych warunków kwantowa kontrola może być możliwa w znacznie wyższych temperaturach [4]. Następnie wyjaśnię mechanizm niedawno zaobserwowanych magnetycznych rezonansów Feshbacha w ultrazimnych mieszaninach atom–cząsteczka $\text{Na}+\text{NaLi}$ [5]. We współpracy z grupami z MIT i Nijmegen wykazaliśmy, że rezonanse te wynikają ze sprzężeń spin–rotacja oraz spin–spin w połączeniu z anizotropowym oddziaływaniem atom–cząsteczka. Zakończę, omawiając przeniesienie energii między poziomami nadsubtelnymi a rotacyjnymi w zderzeniach atom–cząsteczka $\text{Rb}+\text{KRb}$ w ultrazimnych warunkach [6]. We współpracy z zespołami z Harvardu i Reno stwierdziliśmy, że spin elektronowy jest silnie sprzężony z rotacją cząsteczkową w tym układzie. Jeśli czas pozwoli, omówię nasze najnowsze wysiłki zmierzające do zaproponowania nowych klas ultrazimnych cząsteczek do badania fizyki wykraczającej poza Model Standardowy.

1. T. Karman, M. Tomza, J. Pérez-Ríos, *Ultracold Chemistry: a testbed for theoretical few-body physics*, Nature Phys. 20, 722 (2024)
2. T. Feldker, H. FÜRST, H. Hirzler, N. V. Ewald, M. Mazzanti, D. Wiaters, M. Tomza, R. Gerritsma, *Buffer gas cooling of a trapped ion to the quantum regime*, Nature Phys. 16, 413 (2020)
3. P. Weckesser, F. Thielemann, D. Wiaters, A. Wojciechowska, L. Karpa, K. Jachymski, M. Tomza, T. Walker, T. Schaetz, *Observation of Feshbach resonances between a single ion and ultracold atoms*, Nature 600, 429 (2021)
4. M. Z. Walewski, M. D. Frye, O. Katz, M. Pinkas, R. Ozeri, M. Tomza, *Quantum control of ion-atom collisions beyond the ultracold regime*, Science Adv. 11, eadr8256 (2025)
5. J. J. Park, H. Son, Y.-K. Lu, T. Karman, M. Gronowski, M. Tomza, A. O. Jamison, W. Ketterle, *Spectrum of Feshbach resonances in $\text{NaLi} + \text{Na}$ collisions*, Phys. Rev. X 13, 031018 (2023)
6. Y.-X. Liu, L. Zhu, J. Luke, M. C. Babin, M. Gronowski, H. Ladjimi, M. Tomza, J. L. Bohn, T. V. Tscherbul, K.-K. Ni, *Hyperfine-to-rotational energy transfer in ultracold atom-molecule collisions of Rb and KRb*, Nature Chem. 17, 688 (2025)



propSAPT:**SAPT framework for interaction induced properties, densities and more**Piotr S. Zuchowski*Institute of Physics, Faculty of Physics, Astronomy and Informatics,
Nicolaus Copernicus University in Torun, 87-100 Torun. Poland**pzuch@fizyka.umk.pl*

This talk will introduce a new extension of the Symmetry Adapted Perturbation Theory for interaction induced properties. An important contribution by Jeziorski and collaborators was the direct calculation of some of the properties of the H_2 molecule (including relativistic corrections) without relying on the subtraction of monomer properties¹. I will show how this concept can be incorporated into the SAPT framework to directly compute interaction-induced properties, such as the dipole moment of a van der Waals complex². Furthermore, I will present how the new tool helps to understand how the electronic density changes in van der Waals complexes. Finally the new theory leads us to new directions: it is possible to define now external potentials (in the spirit of embedding) that account for Pauli exchange effects.

1. Piszczatowski K., Lach G., Jeziorski B., *Phys. Rev. A* 2008, 77, 062514

2. Tyrcha B., Gupta T., Patkowski K., Zuchowski P. S. *J. Chem. Theory Comput.* 2025, 21, 9, 4562.



Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów do opisu dysocjacji wiązania pojedynczego: łatwy sposób

Monika Musiał

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Bankowa 14, 40-006 Katowice

monika.musial@us.edu.pl

Treścią prezentacji są nowe metody chemii kwantowej umożliwiające prawidłowy opis zrywania wiązań pojedynczych w stanach podstawowych i wzbudzonych dla wybranych klas cząsteczek. Główną przyczyną trudności w poprawnym opisie homolitycznej dysocjacji wiązania pojedynczego standardowymi metodami jest to, że zamkniętopowłokowa cząsteczka AB dysocjuje na otwartopowłokowe fragmenty, co uniemożliwia prowadzenie obliczeń korelacyjnych na podstawie stanu referencyjnego opartego na korzystnej funkcji Hartree-Focka z restrykcjami spinowymi. Rozwiązaniem tego problemu, np. dla dwuatomowych cząsteczek metali alkalicznych, jest założenie, że układem referencyjnym jest dwudodatni jon, o zamkniętej powłoce, dysocjujący na zamkniętopowłokowe kationy. Taki model obliczeniowy ma sens pod warunkiem, że na etapie obliczeń korelacyjnych dysponujemy metodą, która poprawnie opisuje stany elektronowe powstałe po dołączeniu do układu referencyjnego dwóch elektronów, a więc stany elektronowe cząsteczki neutralnej. Tego rodzaju schematy obliczeniowe, dedykowane wyznaczaniu podwójnego powinowactwa elektronowego (DEA), jak również potrójnego powinowactwa elektronowego (TEA), oferuje metoda sprzężonych klasterów (CC) w ramach wieloreferencyjnego (MR) sformułowania [1] w przestrzeni Focka. W obliczeniach zastosowano metodę DEA-MRCC oraz TEA-MRCC, co umożliwiło wyznaczenie dokładnych energii kilkudziesięciu stanów elektronowych dla punktów w całym przedziale odległości międzyatomowych metodą stricte wymiarowo ekstensywną, a tym samym uzyskanie poprawnych krzywych energii potencjalnej i wynikających stąd własności spektroskopowych dla szeregu dwuatomowych połączeń metali alkalicznych oraz ziem alkalicznych. Uzyskane precyzyjne potencjały międzyatomowe mogą być przydatne do projektowania syntez ultrazimnych molekuł. Zastosowania tych badań są ogromne i to nie tylko w chemii ale przede wszystkim w fizyce, np. w pomiarach spektroskopowych o wysokiej dokładności.

Podziękowanie: Działania badawcze zostały wsparte ze środków przyznanych w ramach programu Inicjatywa Doskonałości Badawczej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

1. M. Musiał, S. A. Kucharski, Advanced models of coupled-cluster theory for the ground, excited, and ionized states. Adv. Quantum Chem.: Polish Quantum Chemistry from Kołos to now, 2023, 87, 73.



Rank-reduced coupled cluster theory for ground and excited states

Michał Lesiuk

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. L. Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland

In this talk, recent advances in the development of approximate coupled cluster models based on tensor decomposition techniques will be presented [1-3]. In particular, we will focus on high-level methods that incorporate single, double, and triple excitations (and potentially higher) relative to the reference determinant. The overall concept of the rank-reduced methodology will be introduced first, outlining the motivation behind the development of this class of approaches and describing how they fit within the broader landscape of quantum-chemical methods, especially when combined with embedding techniques.

The principal advantages of rank-reduced theories compared to their canonical counterparts will be demonstrated through specific examples. It will be shown that by systematically applying tensor decomposition to various quantities that appear in the standard formulation of coupled cluster theory, one can substantially reduce both the scaling of computational costs with system size and the associated memory and storage requirements. As a result, the application of rank-reduced techniques makes it possible to significantly extend the range of applicability of the parent methods to larger and more complex systems that would otherwise be computationally prohibitive.

Moreover, the errors introduced by the applied decompositions are typically well below 1 kJ/mol, and therefore chemically insignificant for the vast majority of applications. Recent extensions of this family of methods to the description of excited states in molecular systems, as well as to the time-dependent regime, will also be briefly reviewed to highlight ongoing developments and future directions in this area.

Podziękowanie: This work was supported by the National Science Centre, Poland, under Research Project 2022/47/D/ST4/01834. The author gratefully acknowledges Poland's high-performance Infrastructure PLGrid (HPC Centers: ACK Cyfronet AGH, PCSS, CI TASK, WCSS) for providing computer facilities and support within Computational Grants PLG/2023/016599 and PLG/2024/017370.

1. M. Lesiuk, J. Chem. Phys. 2022, 156, 064103.
2. M. Lesiuk, J. Chem. Theory Comput. 2022, 18, 6537.
3. P. Michalak and M. Lesiuk, J. Chem. Theory Comput. 2024, 20, 8970–8983.



Redukcja błędu niezupełności bazy w obliczeniach energii korelacji elektronowej przez zastosowanie efektywnego oddziaływania krótkozasięgowego w hamiltonianie elektronowym

Michał Hapka[†], Aleksandra Tucholska[‡], Marcin Modrzejewski[†], Katarzyna. Pernal[‡]

[†]Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa, Polska

[‡]Instytut Fizyki, Politechnika Łódzka, Wólczańska 217/221, 93-005 Łódź, Polska

michal.hapka@uw.edu.pl

Proponujemy metodę redukcji błędu niezupełności bazy w obliczeniach energii korelacji elektronowej [1]. Poprawka obliczana jest równocześnie z energią korelacyjną poprzez modyfikację operatora oddziaływania elektron-elektron za pomocą efektywnego oddziaływania krótkozasięgowego. Nasze podejście opiera się na odwzorowaniu pomiędzy operatorem Coulomba rzutowanym na skończoną bazę a oddziaływaniem długozasięgowym opisanym funkcją błędu z lokalnym parametrem rozdzielania zasięgu, wprowadzonym pierwotnie przez Ginera i wsp. [2]. W przeciwieństwie do korekty błędu niezupełności bazy zaproponowanej w pracy [2], nasza metoda nie opiera się na korelacyjnym funkcjonałe gęstości. Prezentujemy wyniki numeryczne dla funkcji falowych typu CASSCF (Complete Active Space). Energię korelacyjną obliczamy na dwa sposoby: metodą połączenia adiabatycznego (AC0) [3] oraz metodą rachunku zaburzeń drugiego rzędu typu, NEVPT2 [4]. Dla względnych energii nowe podejście pozwala osiągnąć dokładność w bazie triple-zeta porównywalną z (lub przewyższającą) dokładność nekorygowanych wyników AC0 lub NEVPT2 uzyskanych w bazie quintuple-zeta.

1. M. Hapka, A. Tucholska, M. M. Modrzejewski, P. Golub, L. Veis, K. Pernal, J. Phys. Chem. Lett. 2025, 16, 25, 6489-6499.
2. E. Giner, B. Pradines, A. Ferte, R. Assaraf, A. Savin, J. Toulouse, J. Chem. Phys. 2018, 149, 194301.
3. K. Pernal, Phys. Rev. Lett. 2018, 120, 013001.
4. C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J.-P. Malrieu, J. Chem. Phys. 2001, 114, 10252-10264.

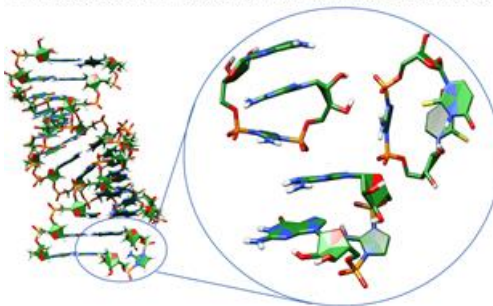
A Computational Perspective on the Origins of Biomolecules on Earth

Rafał Szabla

*Institute of Advanced Materials, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland*

Understanding how complex and functional biomolecules emerged from small organic feedstock molecules remains one of the most fundamental challenges for contemporary science. While most efforts in the field of prebiotic chemistry focus on experimental studies, computational chemistry can offer a complementary perspective providing detailed mechanistic insights and often guiding the experiments. In this talk, I will demonstrate our most recent advancements in this field. In particular, I will show how UV light enables selective prebiotic synthesis of RNA and DNA nucleosides, through unusual photoredox chemistry mediated by chalcogen bonds. I will also discuss the photoprotective mechanisms, which likely enhanced the survivability of zinc binding metallopeptides in the prebiotic environment. Finally, I will demonstrate how molecular dynamics simulations can be used to better understand the rate and fidelity of nonenzymatic self-replication of RNA under the conditions of the early Earth (see Fig. 1).

Imidazolium activated dinucleotides



Molecular Dynamic Simulations

Fig. 1. Molecular dynamics simulations reveal the factors controlling nonenzymatic self-replication of RNA.

Acknowledgement: This work was supported by a grant from the National Science Centre, Poland (2022/46/E/ST4/00377 to R. S.)

1. J. Xu, V. Chmela, N. J. Green, D. A. Russell, M. J. Janicki, R. W. Góra, R. Szabla, A. D. Bond, J. D. Sutherland, *Nature*, 2020, 582, 60–66.
2. M. Janicki, R. Szabla, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64, e202413498.
2. D. Rossetto, S. Nader, C. L. Kufner, G. G. Lozano, L. Cerofolini, M. Fragai, V. Martin-Diaconescu, B. Zambelli, S. Ciurli, G. Guella, R. Szabla, D. D. Sassellov, S. S. Mansy, *Chem. Sci.*, 2025, 16, 8282.
3. B. K. Lech, B. B. Ogunnaiya, E. F. Petrusevich, R. Szabla, *ChemSystemsChem* 2024, 4, e202400086.

Gdy nowe materiały wymagają nowych metod symulacji: dynamika separacji ładunku w wewnętrznie spolaryzowanych kowalencyjnych sieciach organicznych

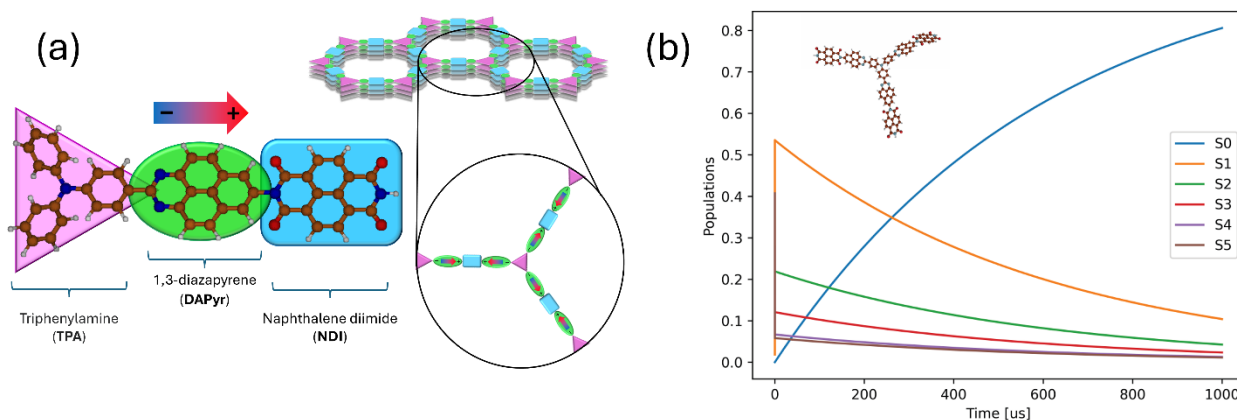
Mikołaj Martyka, Joanna Jankowska

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

joanna.jankowska@uw.edu.pl

Kowalencyjne sieci organiczne (COFs) to nowa klasa krystalicznych, porowatych materiałów o łatwo modyfikowalnych właściwościach optoelektronicznych, co czyni je obiecującymi kandydatami jako materiały nowej generacji do zastosowań w fotowoltaicznych [1]. Aby jednak w pełni wykorzystać ich potencjał, musimy wciąż zmierzyć się z szeregiem wyzwań, wśród których jednym z najbardziej fundamentalnych jest ograniczony czas życia fotogenerowanych nośników ładunku [2].

W niniejszym komunikacie [3] proponujemy nowy typ fotowoltaicznych sieci COF, dla których przewidujemy istotne wydłużenie czasów życia wspomnianych nośników, nawet o kilka rzędów wielkości. Efekt ten, zbadany i opisany przy użyciu obliczeń kwantowo-chemicznych, opiera się na wprowadzeniu spolaryzowanych elektrycznie modułów absorbujących światło do dwuwymiarowych systemów typu donor–akceptor (2D-COF), co prowadzi do powstania nowego typu materiału: **COF-Pol**. Jego strukturę oraz ogólną zasadę działania przedstawiono schematycznie na Rysunku 1. Zaproponowana architektura sprzyja dysocjacji początkowo powstającego fotoekscytynu oraz zapobiega późniejszej rekombinacji rozdzielonych ładunków.



Rys. 1. Schemat budowy materiału (a) oraz ewolucja obsadzeń stanów elektronowych w fotodynamice typowego układu COD-Pol.

Aby ocenić na drodze symulacji teoretycznych przewidywane czasy życia nośników ładunku w zaproponowanym materiale, konieczne było zaprojektowanie nowej metody propagacji nieadiabatycznej dynamiki molekularnej (NAMD), która – z jednej strony – pozwoliłaby na opis procesów zachodzących w mikrosekundowej skali czasowej, a – z drugiej – nadal byłaby w stanie prawidłowo opisać krótko- i daleko-zasięgowe oddziaływania ładunków charakterystyczne dla materiałów molekularnych. Efekt ten udało się osiągnąć przez zaadaptowanie przybliżenia ścieżki klasycznej (CPA) do symulacji NAMD w bazie stanów własnych hamiltonianu molekularnego [3].

[1] D. Jiang *et al.*, Chem. Rev. 2025, ASAP Article, DOI: 10.1021/acs.chemrev.4c00950

[2] Y. Luo *et al.*, Nano Lett. 2023, 23, 9266

[3] Manuskrypt w przygotowaniu

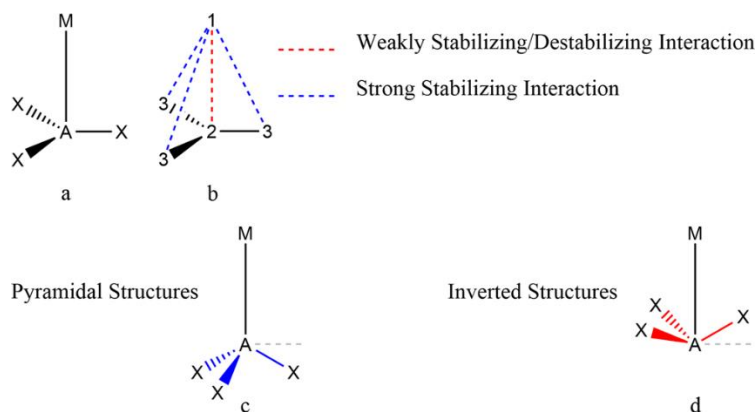
Collective Bonding

Cina Foroutan-Nejad

Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

cina.foroutan-nejad@icho.edu.pl

A century after G. N. Lewis introduced his foundational model of chemical bonding, its core principles remain central to our understanding of molecular structure. Traditionally, neighboring atoms in a Lewis structure are assumed to share stabilizing interactions. However, this assumption begins to falter at the boundary between covalent and noncovalent bonding. Our work reveals that, in certain molecules with the general formula MAX_3 , where M is a metal, A a nonmetal, and X an electron-rich or electron-withdrawing group, the interaction between adjacent M and A atoms can be destabilizing. Remarkably, the overall structure is preserved due to strong interactions between electron-deficient metals and the X groups.¹⁻⁶ This phenomenon gives rise to unconventional structures, such as the inverted $LiCF_3$, where lithium interacts preferentially with fluorine atoms over the central carbon in the gas phase. Our recent investigations suggest that these *collective interactions* extend beyond organometallic compounds and offer insight into anomalous bond dissociation energies and stability trends across a wide range of molecules, from perhaloalkanes to the elusive cyclic C_6O_6 . Our computational studies highlight the broad relevance of this concept in modern chemical bonding theory. I would present a full spectrum of transition from conventional to collective bonding as the electronegativity of bonded elements change, if I could visit you. Unfortunately, due to political reasons, I will not be able to meet you but I invite you to check the listed literature as well as the force coming publications for more information.



1. Foroutan-Nejad, C. The $Na \cdots B$ Bond in $NaBH_3^-$: A Different Type of Bond. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 20900–20903 (2020).
2. Sowlati-Hashjin, S. *et al.* Collective interactions among organometallics are exotic bonds hidden on lab shelves. *Nat. Commun.* **13**, 2069 (2022).
3. Šadek, V. *et al.* Reply to: On the existence of collective interactions reinforcing the metal-ligand bond in organometallic compounds. *Nat. Commun.* **14**, 3873 (2023).
4. Badri, Z. & Foroutan-Nejad, C. Classical versus Collective Interactions in Asymmetric Trigonal Bipyramidal Alkaline Metal–Boron Halide Complexes. *Chem. – Eur. J.* **n/a**, e202400156 (2024).
5. Pino-Rios, R., Báez-Grez, R. & Foroutan-Nejad, C. Anti-electrostatic cation $\cdots\pi$ -hole and cation $\cdots lp$ -hole interactions are stabilized via collective interactions. *Chem. Commun.* **60**, 400–403 (2024).
6. Bandeira, N. A. G., Martín Pendás, Á. & Foroutan-Nejad, C. Reply to: An approach to the resolution of the dispute on collective atomic interactions. *Nat. Commun.* **15**, 10403 (2024).

Unveiling secondary structure in non-biological polymers: a synergy of simulation and experiment

Róża Szweda

*Programmable Polymers Group, Center for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań.*

rozaszweda@gmail.com

Nature encodes the structure and function of biomacromolecules through precise control over monomer sequence and stereochemistry.¹ Drawing inspiration from this principle, our research explores how such molecular-level precision can be translated into entirely synthetic polymers to guide their folding and function. In this talk, I will present our recent work on sequence-defined, stereoregular polyurethanes that adopt distinct secondary structures, such as helices and sheet-like motifs, in abiotic environments. Using a combination of computational methods and experimental data, we reveal how subtle variations in monomer stereoconfiguration and sequence dictate polymer folding behavior. This synergy between computational predictions and structural analyses enables the characterization of new materials, allowing us to correlate precise molecular design with emergent structural and functional properties, such as molecular recognition, ligand binding, and catalytic behavior.²⁻⁴ Our findings demonstrate that well-architected synthetic macromolecules are adaptable to various environments and can emulate protein-like features (Fig. 1), offering new avenues toward artificial materials that function like enzymes or receptors, yet are composed entirely of abiotic components.

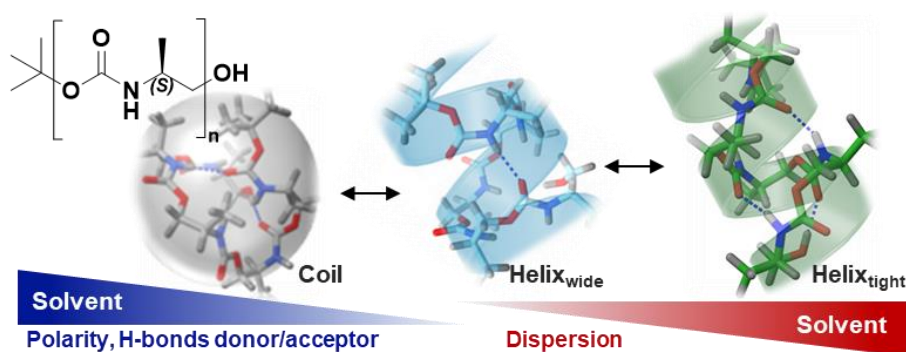


Fig. 1. The polyurethane backbone exhibits environmental responsiveness, adopting well-defined secondary structures in favorable solvent conditions.

Podziękowanie: The presented results were financed by the National Science Centre under grants no. 2018/31/D/ST5/01365, 2021/43/I/ST4/01294, 2021/42/E/ST4/00010, and the National Centre for Research and Development project no. LIDER/27/0148/L-12/20/NCBR/2021, as well as the ERC Starting Grant no. 101116700.

1. Szweda R. Prog Polym Sci 2023, 145, 101737
2. Witruk K, Njoku S, Castellanos E, Szweda R, Andruniów T. Molecular dynamics as a tool for unveiling protein-like folding behavior in urethane-based macromolecules: The effect of chain length on the secondary structure of oligourethanes. ChemRxiv. 2025; doi:10.26434/chemrxiv-2025-t67hp
3. Szatko M., Forsyia W., Kozub S., Andruniów T., Szweda R. ACS Biomater. Sci. Eng. 2024, 10, 6, 3727–3738
4. Szatko M, Konefal R., Njoku, S., Zwoliński, K., Andruniów, T., Szweda, R., Solvent Effect on Secondary Structures of Discrete, Isotactic, Oligourethane Motif - Towards Engineering Protein-Like Features in Abiotic Polymers. Available at SSRN. 2025; doi:http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.5355247

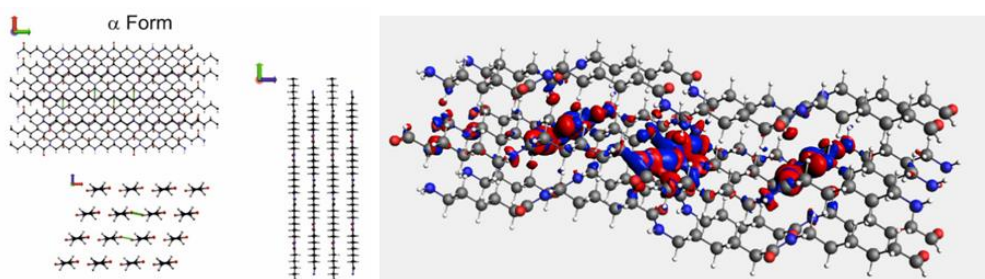
Magia oddziaływań międzycząsteczkowych: wpływ wiązań wodorowych na właściwości fizykochemiczne wybranych polimerów

Yuliia Didovets, Alicja Mikłas, Nazar Oleksiuk, Mateusz Brela

Zespół Spektroskopii Molekularnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

mateusz.brela@uj.edu.pl

Polimery to jedna z najczęściej stosowanych w przemyśle grupa związków chemicznych. Z roku na rok rośnie zapotrzebowanie na polimery o zadanych właściwościach przez co konieczne jest rozwijanie metod ułatwiających projektowanie nowych polimerów. Szczególnie interesująca rolę wiązania wodorowe pełnią w polimerach „inteligentnych” (ang. smart polymers) – polimery te posiadają unikalne właściwości pamięci kształtu oraz samonaprawy. Głównym celem badań było wyznaczenie zależności pomiędzy oddziaływaniami występującymi pomiędzy łańcuchami polimerów a ich stabilnością, właściwościami fizykochemicznymi i mechanicznymi. Dodatkowo, zaproponowano szereg modeli molekularnych, które zostały zweryfikowane za pomocą porównania obliczonych widm oscylacyjnych z danymi eksperymentalnymi[1-4]. Oszacowanie siły i charakteru oddziaływań pomiędzy łańcuchami polimerów pozwala opisać rolę każdego z fragmentów badanych materiałów[1,2,5]. Obliczenia wykonano z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości. Sieć wiązań wodorowych w badanych układach modelowych została opisana na podstawie wyników obliczeń dynamiki molekularnej *ab initio*. Siła i charakter oddziaływań specyficznych zostały opisane za pomocą metod dekompozycji energii oddziaływania. Dodatkowo, udało się przedstawić wpływ modyfikacji strukturalnych badanych układów na ich właściwości fizykochemiczne [6].



Rys. 1. Panel lewy: Struktura komórki obliczeniowej krystalicznego nylonu 6, forma α . Panel prawy: różnicowa gęstość elektronowa przedstawiająca przepływ ładunku pomiędzy wyszczególnionym łańcuchem polimeru a otaczającymi go łańcuchami.

Podziękowanie: Praca została wykonana z wykorzystaniem Infrastruktury PLGrid (ACK Cyfronet).

1. M. Z. Brela, M. J. Wójcik, M. Boczar, E. Onishi, H. Sato, T. Nakajima, Y. Ozaki, International Journal of Quantum Chemistry, 2018, 118, e25595.
2. M.Z. Brela, M. Boczar, M. J Wójcik, H. Sato, T. Nakajima, Y. Ozaki, Chemical Physics Letters, 2017, 678, 112-118.
3. Frontiers of Quantum Chemistry, Eds: Marek J. Wójcik, Hiroshi Nakatsuji, Bernard Kirtman, Yukihiro Ozaki, Springer 2017.
4. Molecular Spectroscopy: A Quantum Chemistry Approach, Eds: Y. Ozaki, M.J. Wójcik and J. Popp, Wiley-VCH, Weinheim, 2021.
5. M.Z. Brela, M. Boczar, M. J Wójcik, Molecular Dynamics in Polymer Science w Spectroscopic Techniques for Polymer Characterization: Methods, Instrumentation, Applications, Edytorzy: Y. Ozaki i Harumi Sato, Wiley-VCH, Weinheim, 2021
6. Y. Didovets, M. Z. Brela, wysłane.

Photo and electro catalysis from computation: novel perspectives

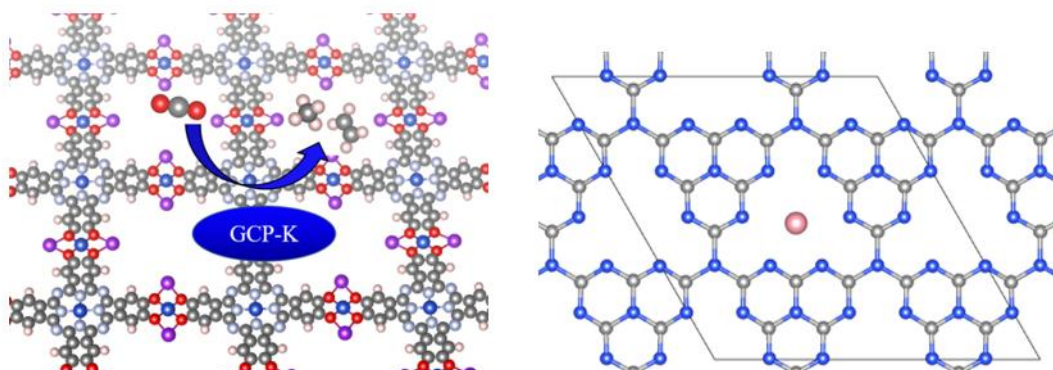
Mateusz Wlazło¹, William A. Goddard III², Silvio Osella¹

1. Chemical and Biological Systems Simulation Lab, Centre of New Technologies, University of Warsaw,
Banacha 2C, 02-097 Warsaw, Poland.

s.osella@cent.uw.edu.pl

2. Materials and Process Simulation Center (MSC), California Institute of Technology, MC 139-74,
Pasadena CA, 91125, USA.

In recent years, two-dimensional organic materials have attracted great interest for their ease of synthesis, for their catalytic activities and semiconducting properties. The appeal of these materials is that they are layered and easily exfoliated to obtain a mono (or few) layer material with interesting optoelectronic properties. Moreover, they have great potential for electro and photocatalysis to obtain solar fuels. While the experimental procedure is well established, the computational counterpart is still not fully developed due to inherent methodological difficulties. In this talk, we present two novel methods that were recently developed to tackle these two issues. For electrocatalysis, we examine our recent findings on CO₂ reduction reaction on 2D-MOF for the formation of ethylene and ethanol [1] using the new Grand Canonical Potential Kinetics (GCP-K) or Grand Canonical Quantum Mechanics (GC-QM) computational methodology which obtain reaction rates at constant applied potential to compare directly with experimental (rather than at constant electrons as in standard QM).[2,3] For photocatalysis, we report a novel approach developed by our group, in which the excited states are explicitly considered in the reaction pathways. As examples, we show how graphitic carbon nitride with Co single atom can be used as catalytic centre for oxygen evolution photocatalysis.



Rys. 1. Left; 2D-MOF structure used for electrochemical CO₂ reduction reaction to obtain ethylene and ethanol. Right: Co-CN structure used for photocatalysis.

Podziękowanie: S.O. thanks the Polish National Science Centre for funding (grant no. UMO-2023/50/E/ST4/00197). This research was carried out with the support of the Interdisciplinary Centre for Mathematical and Computational Modelling University of Warsaw (ICM UW) under computational allocation no G83-28.

1. S. Osella, W. A. Goddard III *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 21319–21329
2. Y. Huang, R. J. Nielsen, W. A. Goddard III *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 48, 16773–16782
3. William A. Goddard III, Charles B. Musgrave III *J. Phys.Chem. Letters* **2024**, 15 (7), 1899-1907.

Theoretical study on mechanisms of degradation of polymeric materials for fuel-cell applications

Olga Żurowska, Mercedes Kukułka, Maria Różga, Franka Ninov, Artur Michalak

Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow, Poland;

michalak@chemia.uj.edu.pl

Current efforts to increase the stability of ammonium salts for use in alkaline-fuel-cell membranes include successful attempts to design of new systems in which the prevalent Hoffmann elimination and nucleophilic substitution (SN2) degradation mechanisms can be suppressed. Recently, it was shown^{1,2} experimentally that N,N-diaryl carbazolium salts degrade through different mechanism, i.e. single electron transfer (SET) followed by radical coupling. Further, the substituent effect was studied by considering a series of systems with different substituents in para position of the phenyl ring. Another group of the systems studied are the isoindolinium cations that can exhibit a relatively high stability, strongly depending on the substituents.³

In our theoretical study, DLPNO-CCSD(T), MP2, and DFT calculations were used to describe the electronic structure and properties of the N,N-diaryl carbazolium cations and the isoindolinium-based systems with different substituents, corresponding to the systems studied experimentally. The results for carbazolium cations support the suggested SET mechanism and show that it can compete with SN2 mechanism. Results for carbazolium and isoindolinium systems with different substituents correlate well with the experimental stability.

Podziękowanie: The research was funded by the National Science Centre, Poland, Grant UMO-2022/04/Y/ST4/00154 (M-ERA.NET 3 Call 2022). We gratefully acknowledge Polish high-performance computing infrastructure PLGrid (HPC Center: ACK Cyfronet AGH) for providing computer facilities and support within computational grants no. PLG/2024/017261 and PLG/2025/018396.

1. Nansi Gjineci, Sinai Aharonovich, Dario R. Dekel, and Charles E. Diesendruck *Eur. J. Org. Chem.* 2020, 3161–3168.
2. Nansi Gjineci, Sinai Aharonovich, Sapir Willdorf-Cohen, Dario R. Dekel, and Charles E. Diesendruck, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 49617–49625.
3. Kanika Aggarwal, Nansi Gjineci, Alexander Kaushansky, Saja Bsoul, John C. Douglin, Songlin Li, Ihtasham Salam, Sinai Aharonovich, John R. Varcoe, Dario R. Dekel, and Charles E. Diesendruck, *ACS Mater. Au*, 2022, 2, 367–373.



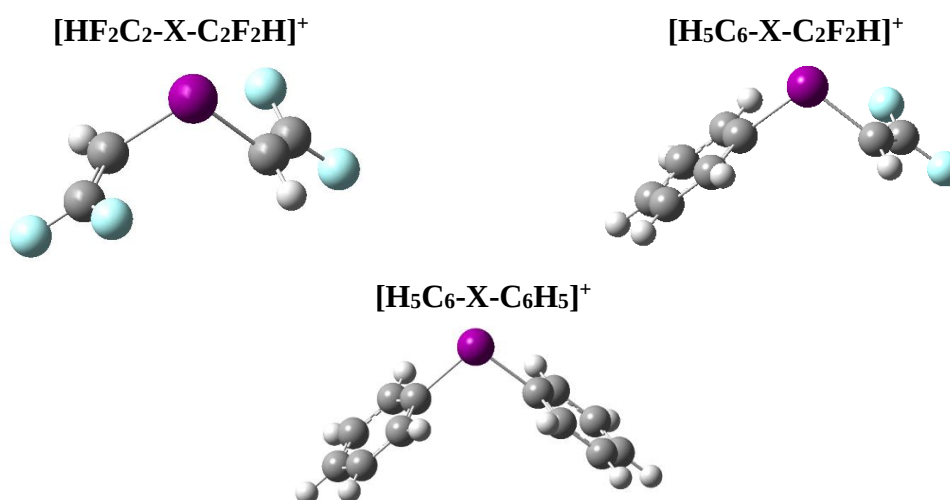
Oddziaływania niekowalencyjne kationu haloniowego

Mariusz Michalczyk, Wiktor Zierkiewicz

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej

mariusz.michalczyk@pwr.edu.pl.

Kation haloniowy to stosunkowo słabo zbadana forma chemiczna, w której atom halogenu (Cl, Br, I) jest związany z dwoma ligandami (z tej samej lub różnych cząsteczek). Taki związek ma formalny ładunek +1 i pełni rolę silnego kwasu Lewisa w kompleksach z nukleofilami poprzez wiązanie halogenowe (czyli wiązanie cząsteczki nukleofilu do dziury σ na atomie halogenu)¹. Jak dotąd raportowano w literaturze, że kationy haloniowe są szczególnie istotne w katalizie organicznej, gdzie stabilizują struktury stanów przejściowych reakcji, np. hydrolizy chlorometanu czy też addycji amoniaku do acetonu^{2,3}. Podobny charakter i właściwości mają kationy chalkoniowe i pnikiowe^{2,3}. Takie hiperwalencyjne związki atomów z grup 15-17 układu okresowego w ostatnich latach zwróciły uwagę środowiska naukowego¹⁻⁵.



Rys. 1. Struktury wybranych modeli kationów haloniowych użytych w badaniach teoretycznych⁵. Kolorem fioletowym zaznaczono atom halogenu (X), błękitnym – fluor, szarym – węgiel, białym – wodór. X = Cl, Br, I.

W badaniach teoretycznych kationów haloniowych interesującym zagadnieniem jest ilość i położenie dziur σ na atomie halogenu w takim kationie. Wykazano, że liczba dziur σ jest uzależniona od geometrii otoczenia halogenu, a dokładniej kąta D-X-D' (X – halogen, D i D' – donory gęstości elektronowej połączone z halogenem). Baza krystalograficzna Cambridge dostarcza przykładów struktur z motywem kationu haloniowego. Bardziej liczne są kationy haloniowe z dwiema dziurami σ . Rozmieszczenie potencjału elektrostatycznego w pobliżu atomu halogenu w danym kationie decyduje o jego adaptacji do oddziaływania z cząsteczkami nukleofilów. Pokazano, że kationy haloniowe mogą oddziaływać nawet z tak mało reaktywnymi indywiduami, jak atomy gazów szlachetnych⁴.

1. J. D. Velasquez, J. Echeverría and S. Alvarez, Inorg Chem, 2023, 62, 8980-8992.

2. A. A. Sysoeva, Y. V. Safinskaya, M. V. Il'in, A. S. Novikov and D. S. Bolotin, Org Biomol Chem, 2025, DOI: 10.1039/d4ob01798f.

3. A. S. Novikov and D. S. Bolotin, Org Biomol Chem, 2022, 20, 7632-7639.

4. W. Zierkiewicz, S. Scheiner and M. Michalczyk, Phys Chem Chem Phys, 2024, 26, 25762-25766.

5. M. Michalczyk, W. Zierkiewicz Phys. Chem. Chem. Phys., 2025, 27, 12248-12255.

Makrocząsteczki w roztworze o różnej jakości.**Symulacja komputerowa Monte Carlo**Andrzej Sikorski¹, Piotr Polanowski²¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 1, 02-093 Warszawa**sikorski@chem.uw.edu.pl*²*Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-543 Łódź*

Struktura makrocząsteczek w rozpuszczalnikach o różnej jakości jest wciąż daleka od pełnego zrozumienia [1]. Symulacje komputerowe takich układów makromolekularnych o dużej gęstości wymagają zastosowania odpowiednich algorytmów, dlatego symulacje zostały przeprowadzone przy użyciu Algorytmu Ruchów Kooperatywnych (Cooperative Motion Algorithm/CMA) [2]. W tym celu wykorzystano dwu- i trójwymiarowy gruboziarnisty model oparty na przybliżeniu sieciowym. Zbadano zachowanie pojedynczego łańcucha homopolimeru umieszczonego w jawnym rozpuszczalniku w szerokim zakresie złego i dobrego rozpuszczalnika. Wyznaczono temperaturę theta i temperaturę przejścia od kłębka do dysku/globuli oraz określono skalowanie parametrów opisujących przejścia fazowe łańcucha. Wskazano na różnice między strukturą takiego dysku/globuli a strukturą makrocząsteczek w gęstej cieczy polimerowej. Wykazano, że dla układów z przyciąganiem polimer-rozpuszczalnik pojawiają się tymczasowe zmiany wielkości i kształtu łańcuchów. Jest to związane z mechanizmem penetracji łańcucha przez rozpuszczalnik i tworzeniem się struktur zwanych „Bridging-Induced Attraction” [3].

Podziękowanie: Badania zostały częściowo sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki, numer grantu Opus 27 2024/53/B/ST5/03923.

1. Z.-G. Wang, *Macromolecules* 2017, 50, 9073.
2. P. Polanowski, A. Sikorski, *Soft Matter* 2023, 19, 7979.
3. P. Polanowski, A. Sikorski, *Polymers* 2025, 17, 978.



**A DOMAIN-BASED CHARGE-TRANSFER ANALYSIS
OF THE FIRST EXCITED STATE CALCULATED WITH EOM-PCCD+S**

Marta Gałyńska¹, Ram Dhari Pandey² Lena Szczuczko²,
Pawel Tecmer², Katharina Boguslawski²

¹*Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Toruń*

²*Faculty of Physics, Astronomy, and Applied Informatics, Nicolaus Copernicus University in Toruń*

We introduce a new domain-based charge-transfer analysis tool [1,2], applied to the first excited state of several dye molecules proposed as prototypical sensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSCs). Specifically, we focused on investigating the influence of lone pairs located in the bridge domain on the electronic properties of these dyes.

A unique feature of the proposed model is its ability to both quantify and trace the direction of charge flow between different molecular regions or moieties. This is achieved by analyzing the weights of the coefficients c_i contributed to excitations in the excited state calculated with EOM-pCCD+S [3] using optimized, naturally localized pCCD orbitals. These excitation contributions were further classified according to the molecular domain (donor, bridge, or acceptor) and the excitation type (local vs. charge transfer). The resulting hole and particle character for each domain was then compared to the corresponding analysis based on the transition density matrix [4], obtained from TD-CAM-B3LYP.

[1] L. Szczuczko, M. Gałyńska, M. H. Kriebel, P. Tecmer, K. Boguslawski, *J. Chem. Theory and Comp.*, 21 (2025), 4506-4519.

[2] P. Tecmer, M. Gałyńska, L. Szczuczko, K. Boguslawski, *J. Phys. Chem. Lett.* 14 (2023), 9909-9917.

[3] K. Boguslawski, *J. Chem. Phys.* 145 (2016), 234105.

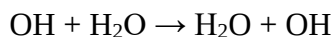
[4] F. Plasser, *J. Chem. Phys.* 152, (2020), 084108.



Prosta reakcja $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ - która nie jest prostaZygmunt Stoczewski, Szczepan Roszak*Katedra Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,**szczepan.roszak@pwr.edu.pl*

Filozofia tradycyjnej medycyny chińskiej jest oparta na spersonalizowanym i holistycznym traktowaniu choroby z wykorzystaniem naturalnych substancji. Podejście takie powoduje, że uogólnienie jednostkowych doświadczeń na szersze grupy pacjentów jest niezwykle trudne. W przeciwieństwie, współczesna medycyna zachodnia oparta jest na precyzyjnie sformułowanych i przebadanych przyczynach pozwalających zrozumieć naturę choroby. Statystyczne dane pochodzące z kontrolowanych przypadków klinicznych pozwalają oszacować efektywność procedur medycznych. Różnice pomiędzy filozofiami powodują, że obu podejść nie można zastąpić jednego drugim i zachodzi pytanie czy pewna integracja filozofii może wytworzyć efekt synergii [1].

W medycynie chińskiej ważną częścią efektywności substancji aktywnych są ich właściwości antyoksydacyjne. Dezaktywacja wolnych rodników, polega na przeniesieniu niesparowanych elektronów do układów molekularnych zdolnych do delokalizacji spinowej gęstości elektronowej. Bazując na dostępnych danych eksperymentalnych i teoretycznych zaproponowano szereg możliwych mechanizmów molekularnych kontrolujących takie procesy [2], dla których pierwowzorem jest reakcja wymiany



Pomimo jej prostoty, nierozwiązanym problemem pozostaje pytanie o mechanizm przebiegu powyższej reakcji [3]. Wiązanie wodorowe w najważniejszych kompleksach: $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ (minimum globalne) i $\text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H}$ (możliwy kompleks pro-reakcyjny), ze względu na dystrybucję gęstości spinowej, różnią się naturą oddziaływań molekularnych a także naturą korespondujących stanów przejściowych. Efekty te, mające miejsce w rzeczywistych procesach związanych z antyutleniaczami, mogą motywować różne ścieżki reakcji.

1. D. Cyranoski, Nature 2018, 561, 448.
2. A. Galano, G. Mazzine, R. Alvalez-Diduk, T. Marino, J. R. Alvarez-Idaboy, N. Russo, Ann. Rev. Food. Sci. Technol. 2016, 7, 335.
3. A. Gao, G. Li, B. Peng, Y. Xie, H. F. Schaefer, J. Phys. Chem. A 2016, 120, 10223.

Układy zawierające pojedyncze atomy lub małe klastry miedzi jako katalizatory do generowania wodoru: Obliczenia DFT

Renata Tokarz-Sobieraj, Agnieszka Drzewiecka-Matuszek, Vidya Kaipanchery,
Priti Sharma, Dorota Rutkowska-Żbik

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im Jerzego Habera PAN, Niezapominajek 8, Kraków

dorota.rutkowska-zbik@ikifp.edu.pl

Materiały zawierające pojedyncze atomy lub małe klastry metali znajdują się w centrum zainteresowania badaczy zajmujących się katalizą, ponieważ postuluje się ich wysoką aktywność w reakcjach aktywacji małych cząsteczek (H_2O , N_2 , CO_2), a także generowaniu wodoru. Uwagę przyciągają w szczególności układy, w których wykorzystuje się metale stosunkowo łatwo dostępne i nie należące do grupy metali szlachetnych, np. miedź.

Naszym celem były systematyczne badania teoretyczne (DFT:PBE+D3/def2-TZVP, model klastrowy) układów zawierających cząstki Cu_n ($n = 1 - 7$) osadzone na lub C_3N_4 oraz sieci metaloorganicznych (MOF; tu HKUST-1) zawierających jony miedzi jako katalizatorów do generowania wodoru.

Zaproponowano geometrie stanów podstawowych i porównano je z danymi EXAFS. Atomy Cu wolą agregować i tworzyć większe skupiska na badanych nośnikach, jak wynika z obliczonej energii zarodkowania. Faza Cu ulega lekkiemu utlenieniu po osadzeniu na nośniku. W przypadku układu Cu/ TiO_2 atomy znajdujące się najbliżej granicy metal/nośnik stają się miejscami aktywnymi procesów katalitycznych, na co wskazuje przeprowadzona analiza rozkładu ładunków. Następnie określono preferowane miejsca wiązania atomów wodoru. Wodór ma tendencję do wiązania się z dwoma lub trzema atomami katalizatora, zwykle na granicy faz. Badane układy zawierające 1, 4 i 7 atomów Cu osadzonych na TiO_2 wykazują umiarkowane entalpie swobodne wiązania wodoru - reakcje generowania wodoru na tych układach będą zachodzić najłatwiej [1].

Obliczenia dla Cu-MOF/ TiO_2 pokazują powstawanie H_2 na centrach miedziowych, czemu towarzyszy redukcja jonów Cu zachodząca równolegle do powstawania H_2 , zgodnie z doświadczeniem, w którym kompozyt HKUST-1/ TiO_2 wykorzystano do wytwarzania H_2 metodą fotokatalizy z użyciem H_2O i CH_3OH [2]. Wyjaśniają także subtelne zmiany w ligandach związanych z Cu w HKUST-1 obserwowane za pomocą spektroskopii FTIR.

Podziękowanie: Praca powstała w ramach działań akcji COST Action CA 18234 “Computational materials sciences for efficient water splitting with nanocrystals from abundant elements”, wspieranej przez COST (European Cooperation in Science and Technology). Priti Sharma thanks POLONEZ BIS project no. 2022/47/P/ST4/03412 co-funded by the National Science Centre and the EU’s H2020 research and innovation programme under the MSCA 945339.

1. D. Rutkowska-Zbik, V. Kaipanchery, R. Tokarz-Sobieraj, *Catalysis Today*, 2025, 446(9), 115142
2. A. Khan, M. Le Pivert, A. Ranjbari, D. Dragoe, D. Bahena, Ch. Colbeau-Justin, Ch. Herrero, D. Rutkowska-Zbik, J. Deschamps, H. Remita, *Adv. Funct. Mater.* 2025, 2501736

Extremophilic proteins investigated via molecular dynamics methods

Chaitali Barman, Jarosław J. Panek

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

jaroslaw.panek@uwr.edu.pl

Extremophilic organisms explore such ecological niches as hot thermal vents, permafrost, high-pressure trenches of deep ocean, salty lakes and geyser fields. Some cases – such as radioresistance of tardigrades and *Deinococcus radiodurans* bacteria – can be viewed as bridges between the old era of “early Earth” (exposed to UV and extreme heat) and the current challenges of space exploration and nuclear industry. Each kind of extremophilic behaviour requires different means of adaptation – e.g. protection from freezing of cellular fluids or DNA repair mechanisms capable of working under radiation stress. Thermophiles have explored a range of protein modifications, such as increased fraction of charged residues, more frequent occurrence of intra-helical salt bridges [1]. This is visible in the comparison of structural FN3 domains of a mesophile (human) and thermo-ophile (bacterium) shown in Fig. 1, an object of the current study.

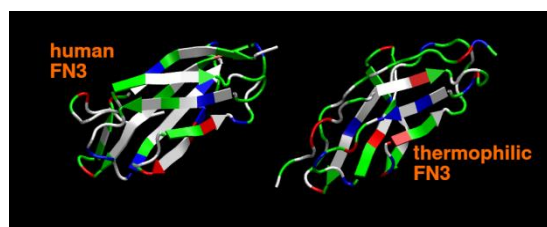


Fig. 1. X-ray structures of two exemplary FN3 domains investigated via MD techniques. Left: human FN3, PDB no. 5kf4. Right: FN3 domain from thermophilic *Caldanaerobacter subterraneus subsp. tengcongensis*, PDB no. 7jgt. Coloring by residue types: non-polar – white; acidic – red; basic – blue; polar – green.

We have investigated the FN3 domain from a thermophilic bacterium, its thermally destabilized triple mutant [2] and a human analogue [3]. The molecular dynamics (MD) simulations have been carried out at 300 K and 350 K using GROMACS suite of programs. The most relevant parameters (RMSD, RMSF) as well as the hydrogen bond network will be discussed. We have also carried out MD study of ribose binding proteins, including a retro-evolved ribose binding protein [4]. Current proteins of this type are monomeric, exhibiting specific two-lobed symmetrical structure. The retro-evolved heterodimer is able of self-assembly and restoration of its original function. The question of its thermostability will be discussed in light of the MD simulations.

Acknowledgments: This study was made possible by the use of Polish high-performance computing infrastructure PLGrid (HPC Center: ACK Cyfronet AGH) within computational grant no. PLG/2024/017802. Additionally, this study has been carried out using resources provided by Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (<http://wcss.pl>) under grant no. 206, service ID 1692967280.

1. R. Das, M. Gerstein, *Funct. Integr. Genomics* 2000, 1, 76–88
2. L. Boucher, S. Somani, C. Negron, W. Ma, S. Jacobs, W. Chan, T. Malia, G. Obmolova, A. Teplyakov, G.L. Gilliland, J. Luo, *Proteins* 2022, 90, 270–281
3. J. Zhao, J. Ren, N. Wang, Z. Cheng, R. Yang, G. Lin, Y. Guo, D. Cai, Y. Xie, X. Zhao, *Acta Crystallogr, Sect. F* 2017, 73, 695–700
4. F. Michel, S. Romero-Romero, B. Höcker, *Protein Sci.* 2023, 32, e4793

Investigating Folding Pathways in Oligourethanes: The Role of Stereochemistry in Structural Evolution

Kasper Witruk^{1,2}, Róża Szveda², Tadeusz Andruniów¹

¹*Institute of Advanced Materials, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.*

²*Programmable Polymers Laboratory, Centre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań.*

Within the scope of the recent developments in the research area of Sequence Defined Polymers [1], polyurethanes have emerged as promising candidates for protein analogues in abiotic systems. The urethane group, which can be thought of as a hybrid of ester and peptide bonds, creates the possibility of formation of intrachain hydrogen bonds, while providing an extended rigid region. Its lower polarity compared to the peptide bond offers different opportunities for solvent interactions. Additionally, the oligourethanes examined in this work incorporate stereocenters of defined configuration within their individual building blocks. This structural feature allows for more precise control over the global conformation of these molecules, which in turn makes it possible to realize geometry-sensitive functions.

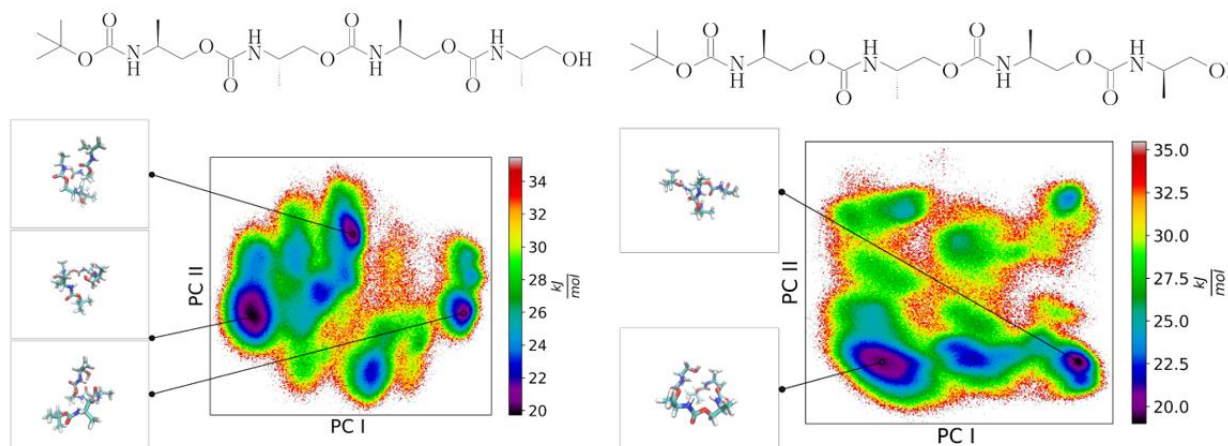


Fig. 1. Effect of the OH-terminal mer chirality alteration on the Free Energy Landscape of a urethane tetramer.

Free energy landscapes (FELs) of two oligourethane tetramer stereoisomers are presented in Figure 1, illustrating the significant influence a single stereocenter can exert on the oligomer's conformational preferences. In particular, inversion of the stereocenter in mer adjacent to the terminal hydroxyl group in tetramer prevents the formation of a misfolded conformation, leading to a simpler, bistable conformational landscape. The FELs were prepared through Principal Component Analysis. This approach, inspired by classical studies in protein folding [2], was adapted using torsion angles instead of coordinates of individual atoms in order to achieve better separation of individual conformations.

Acknowledgment: Created using resources provided by Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (<http://wcss.pl>) and Poznań Supercomputing and Networking Center (<https://www.psnc.pl>). Research was carried out with financial support from the project: OPUS LAP No 2021/43/I/ST4/01294 and SONATA Bis No 2021/42/E/ST4/00010

1. R. Szveda, Prog. Polym. Sci. 2023, 145, 101737
2. G. Maisuradze et al. J. Chem. Theory Comput. 2010, 6, 2, 583–595

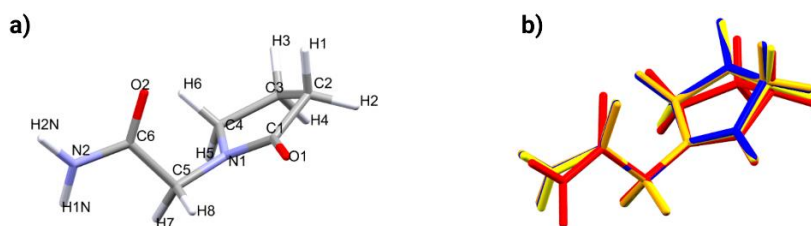
Czy jesteśmy w stanie przewidzieć wzajemną stabilność odmian polimorficznych?

Anna Hoser, Maurycy E. Nowak, Helena Butkiewicz

**Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, Warszawa*

a.hoser@uw.edu.pl

Polimorfizm jest to występowanie tej samej substancji w kilku możliwych odmianach krystalicznych. Odmiany te mogą różnić się właściwościami fizykochemicznymi. W przypadku kryształów molekularnych różne odmiany tej samej substancji mogą charakteryzować się różną rozpuszczalnością, biodostępnością, podatnością na zgniatanie, własnościami optycznymi itd.. W związku z tym istotne jest poznanie ich wzajemnej stabilności- wymaga to dokładnego obliczenia oraz porównania energii swobodnych dla obydwu form, co nadal jest wyzwaniem z uwagi na kosztowne obliczenia wkładów związanych z entropią kryształów. Kolejnym wyzwaniem jest przewidywanie, czy możliwe jest występowanie nowych, niezbadanych jeszcze eksperymentalnie form danej substancji – metody przewidywania struktury krystalicznych (CSP) bardzo często przewidują występowanie większej ilości struktur, niż udaje się odkryć eksperymentalnie. Na przykładzie odmian polimorficznych piracetamu oraz pyrazynamidu zaprezentuję, iż tylko dzięki połączeniu metod eksperymentalnych oraz teoretycznych możemy poznać i zrozumieć wzajemną stabilność odmian polimorficznych. Opowiem również o projekcie COST Bringing Experiment and Simulations Together for Crystal Structure Prediction (BEST-CSP).



Rys. 1. (a) cząsteczka piracetamu (b) konformacja cząsteczki występująca w odmianach II, III i VI

Podziękowanie: SONATA17 grant 2021/43/D/ST4/03136

**Zwijanie sekwencyjnie zdefiniowanych oligourethanów
w helisę sterowane rozpuszczalnikiem: badania metodą
2D ROESY NMR i dynamiki molekularnej****Maksymilian Szatko^{1,2}, Tadeusz Andruniów¹, Róża Szweda²**¹ *Instytut Materiałów Zaawansowanych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska*² *Laboratorium Programowalnych Polimerów, Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet
im. Adama Mickiewicza, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań*

Najnowsze postępy w syntezie polimerów przybliżają nas do naśladowania architektury molekularnej biopolimerów, zwłaszcza dzięki rozwojowi polimerów o kontrolowanej sekwencji^{1,2}. Te heteropolimery charakteryzują się precyzyjnie kontrolowaną propagacją łańcucha, eliminując przypadkowość w strukturze polimeru. Co istotne, polimery o kontrolowanej sekwencji wykazują tendencję do zwijania się – kluczowej cechy umożliwiającej funkcje takie jak wiązanie ligandów³. Wprowadzając do struktury łańcucha monomery abiotyczne, polimery te zyskują funkcjonalność wykraczającą poza kontekst biologiczny, podkreślając znaczenie ich zdolności do zwijania się w osiągnięciu zaawansowanych funkcji.

Nasze badania mają na celu identyfikację rozpuszczalników promujących zwijanie sekwencyjnie zdefiniowanych oligomerów uretanowych. Symulacje oraz spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) wykazały, że rozpuszczalniki niepolarne ułatwiają zwijanie oligourethanów w struktury helikalne. Z wykorzystaniem dynamiki molekularnej scharakteryzowano trójwymiarową strukturę oligomerów oraz kinetykę ich przejść konformacyjnych w różnych rozpuszczalnikach. Dane pochodzące z obliczeń pomogły w interpretacji dwuwymiarowych widm ROESY (Rotating-Frame Overhauser Effect) NMR, a analiza międzyprotonowych korelacji przestrzennych potwierdziła trójwymiarową architekturę oligourethanów. Warto zaznaczyć, że struktura helisy 2.6₁₄ została wyodrębniona w analizie ROESY wyłącznie w niepolarnych ośrodkach rozpuszczalnikowych, podczas gdy w rozpuszczalnikach polarnych nie zaobserwowano dobrze zdefiniowanej struktury. To odkrycie ma istotne implikacje, sugerując możliwość odtwarzania funkcji polimerów naturalnych w środowiskach abiotycznych.

Podziękowanie: Badania były sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (2021/43/I/ST4/01294). Obliczenia zostały przeprowadzone przy użyciu zasobów udostępnionych przez Wrocławskie Centrum Sieciowe i Superkomputerowe (<http://wcsc.pl>). Pomiary NMR zostały wykonane przez dr. Rafała Konefała z Centrum NanoBioMedycznego UAM.

1 R. Szweda, Progress in Polymer Science 2023, 145, 101737.

2 E. Laurent, R. Szweda, J. F. Lutz, Macromolecular Engineering 2022, 1.

3 M. Szatko, W. Forysiak, S. Kozub, T. Andruniów, R. Szweda, ACS Biomater. Sci. Eng. 2024



Aniony $Sb_nF_{5n+1}^-$ jako najsilniej związane aniony molekularne

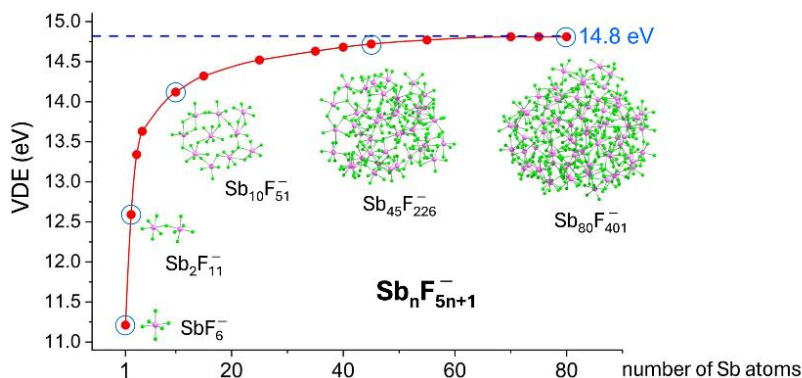
Sylwia Freza

Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, sylwia.freza@ug.edu.pl

Układy $Sb_nF_{5n+1}^-$ należą do anionów superhalogenowych, czyli naładowanych ujemnie, silnie związanych anionów walencyjnych. Wyjątkowość należących do tej rodziny anionów polega na ich ekstremalnie wysokich wartościach energii wiązania nadmiarowego elektronu (sięgających kilkunastu eV). Ze względu na swoje unikatowe właściwości elektronoakceptorowe, superhalogeny oraz ich anionowe odpowiedniki mają istotne znaczenie w różnych obszarach chemii materiałowej. Głównie z powodu swoich zastosowań (w roli elementów przewodników organicznych, komponentów cieczy jonowych oraz składników elektrolitów w akumulatorach metaliczno-jonowych), superhalogeny i aniony superhalogenowe są w ostatnich latach przedmiotem intensywnych badań.

W opublikowanej przed rokiem 2010 literaturze, opisywane były niemal wyłącznie aniony superhalogenowe typu MX_{k+1}^- , w których rolę atomu centralnego M pełnił atom metalu (grupy głównej lub przejściowej) o maksymalnej wartościowości k , natomiast ligandy X odpowiadały atomom fluorowców (F, Cl, Br, I). W kolejnych latach wykazano, że również atomy innych grup układu okresowego mogą stanowić elementy strukturalne anionów superhalogenowych. Ponadto dowiedziono, że konstrukcja wielocentrowych anionów superhalogenowych, tzn. zawierających więcej niż jeden atom centralny ($M_nX_{nk+1}^-$), umożliwia wzrost energii wiązania nadmiarowego elektronu. Obecne prace skupiają się między innymi na poszukiwaniu, na drodze konstrukcji układów wielocentrowych, anionów posiadających wartości VDE (ang. Vertical Detachment Energy) przekraczających nawet 10 eV. Wymaga to prowadzenia obliczeń ab initio dla relatywnie dużych molekuł, co łączy się ze znacznym kosztem obliczeniowym. Co więcej, mimo zaangażowania bardzo dużych mocy obliczeniowych, tego rodzaju obliczenia ograniczone są do struktur zawierających maksymalnie kilka atomów centralnych i kilkanaście atomów liganda.

Pojawienie się w ostatnim czasie metody DFTB (GFN2-xTB) pozwoliło na wykonanie obliczeń dla znacznie większych układów. Stwierdzono, że technika GFN2-xTB w zadowalający sposób odtwarza struktury równowagowe anionów superhalogenowych, a po wprowadzeniu odpowiedniej korekty, pozwala również na wiarygodne oszacowanie wartości VDE dla układów zawierających nawet kilkadziesiąt atomów centralnych oraz kilkaset atomów liganda, co odpowiada już rozmiarom nanocząstek. Przeprowadzone tą techniką obliczenia doprowadziły do zaprojektowania najsilniej związanych anionów molekularnych (spośród opisywanych dotychczas w literaturze), których stabilność elektronowa sięga 15 eV [1].

Rys. 1. Energia wiązania nadmiarowego elektronu dla wielocentrowych anionów superhalogenowych $Sb_nF_{5n+1}^-$

1. N. Wiszowska, A. Cyraniak, S. Freza, P. Skurski, Chem. Phys. Lett. 2025, 861, 141828

Wpływ Wody na Nanomechaniczny Rozpad Interfejsu Siarka-Złoto

Przemysław Dopieralski, Martin Zoloff Michoff, Dominik Marx

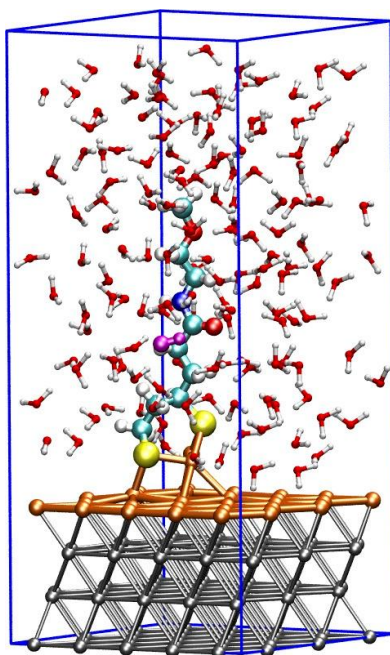
Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina

Lehrstuhl fuer Theoretische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum, Germany

przemyslaw.dopieralski@uwr.edu.pl

Mechanochemiczne odłączenie dwuwartościowego interfejsu siarka-złoto zostało zbadane za pomocą symulacji z wykorzystaniem metody dynamiki molekularnej *ab initio* [1] z uwzględnieniem rozpuszczalnika wodnego. Czysto mechaniczne naprężenie prowadzi do dwóch różnych ścieżek rozrywania się interfejsu w zakresie wysokich sił: jeden prowadzi do powstania sześcioczłonowego cyklicznego kompleksu z atomem złota, a drugi – do ostatecznego oderwania poprzez rozerwanie wiązania siarka-złoto. Solwatacja interfejsu okazała się kluczowym czynnikiem determinującym los hybrydowego interfejsu Au-S. Dodatkowo, w zakresie niskich sił zbadano również rozpad układu wspomagany przez obecność jonów OH^- , które ułatwiają rozerwanie wiązania S-Au. Niespodziewanie, swobodna energia aktywacji dla tego procesu okazała się wyższa dla bardziej naprężonego wiązania S-Au.



Rys. 1. Początkowa struktura użyta do symulacji metodą dynamiki molekularnej *ab initio* (MD), uzyskana z symulacji przy zewnętrznej sile $F=1,6$ nN rozpuszczona w 148 cząsteczkach wody.

Podziękowanie: Dziękujemy za wsparcie finansowe ze strony Narodowego Centrum Nauki (NCN, numer projektu 2020/37/B/ST4/00423).

1. D. Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*
Cambridge University Press, Cambridge, 2009.

Teoretyczne badania degradacji kationów izoindoliniowych w warunkach alkalicznych

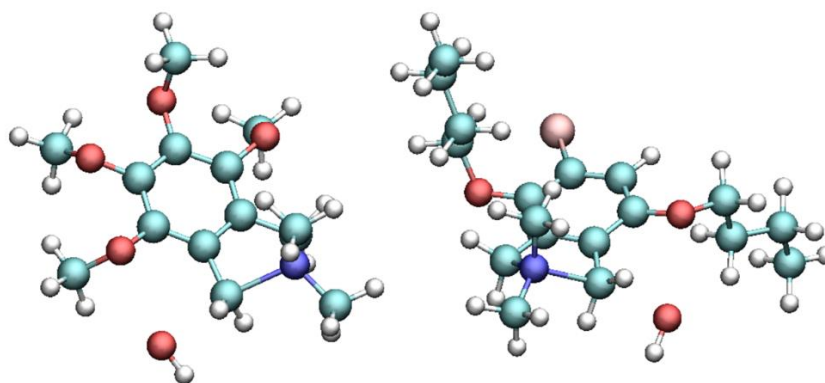
Artur Michalak, Maria Różga

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska

maria.rozga@student.uj.edu.pl

Alkaliczne membrany anionowymienne (AAEM) odgrywają kluczową rolę w rozwoju wydajnych i opłacalnych alkalicznych ogniw paliwowych z elektrolitem polimerowym (APEFC), które mogą stanowić konkurencję dla tradycyjnych ogniw wodorowych z membraną do wymiany protonów [1]. Membrany te zawierają czwartorzędowe grupy amoniowe przyłączone do łańcuchów polimerowych, co umożliwia przewodnictwo anionowe oraz zastosowanie alternatywnych katalizatorów opartych na powszechnie dostępnych metalach zamiast rzadkich i kosztownych metali z grupy platynowców. Wydajność i trwałość AAEM w dużej mierze zależą od stabilności kationowych grup funkcyjnych w środowisku zasadowym. W warunkach wysokiego pH są one podatne na atak nukleofilowy ze strony jonów hydroksylowych, co prowadzi do ich stopniowej degradacji.

W niniejszej pracy została przebadana seria kationów izoindoliniowych z różnymi podstawnikami na pierścieniu aromatycznym, obejmującą układy, dla których dostępne są eksperymentalne stałe szybkości degradacji [2]. Naszym celem jest precyzyjne przewidzenie stałych szybkości rozkładu oraz zbadanie wyjątkowej stabilności nowatorskiego kationu. W celu predykcji zarówno trendu, jak i proporcji zmian stałych szybkości pomiędzy analizowanymi układami, stosujemy podejście oparte na efektywnej stałej szybkości [3]. Metoda ta pozwala uwzględnić wiele czynników, takich jak różnorodne ścieżki reakcji, wielość reaktywnych grup, złożoność konformacyjną układów oraz rozległy zbiór możliwych struktur niereaktywnych..



Rys. 1. Przykładowe struktury stanów przejściowych badanych nowatorskich kationów izoindoliniowych.

Podziękowanie: Praca ta została sfinansowana z grantu badawczego przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki na projekt „Novel asymmetric anion-exchange membranes for fuel cells” (NAMEAS) realizowany w ramach programu M-ERA.NET. Dziękujemy również infrastrukturze PL-Grid i zasobom obliczeniowym udostępnionym przez AGH Cyfronet.

1. J. Varcoe, et al. Energy Environ. Sci. 2014, 7, 3135
2. D. Dekel, Ch. Diesendruck, ACS Materials Au 2022, 2(3), 367-373
3. K. Dyduch, M. Srebro-Hooper, B. Y. Lee, A. Michalak, J. Comput. Chem. 2018, 39, 1854–1867

Analiza oddziaływań międzycząsteczkowych w ciekłej hydrazynie na podstawie obliczeń DFT oraz symulacji metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello

Paweł Rodziewicz^{1,2}

¹Interdisciplinary Center for Molecular Materials (ICMM) and Computer Chemistry Center (CCC),
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Nögelsbachstr. 25, 91052 Erlangen, Niemcy

²Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce, Polska
pawel.rodziewicz@ujk.edu.pl

Hydrazyna (N_2H_4) jest znanym reduktorem i jest powszechnie używana jako paliwo do rakiet lub napędu okrętów podwodnych. Właściwości fizykochemiczne hydrazyny zależą od jej struktury elektronowej, w szczególności, od obecności wolnych par elektronowych na atomach azotu. Dynamika zmian konformacyjnych pojedynczej, izolowanej, cząsteczki hydrazyny została bardzo dokładnie przebadana za pomocą symulacji metodą dynamiki molekularnej *ab initio* oraz całkowania po trajektoriach [1]. Cząsteczka hydrazyny zawiera wiązanie azot-azot, którego trwałość jest kluczowa dla jej reaktywności. W przypadku ciekłej hydrazyny, obecność innych cząsteczek może znacząco zmienić dynamikę zmian konformacyjnych oraz wartość barier energetycznych.

Badania teoretyczne ciekłej hydrazyny, za pomocą obliczeń statycznych DFT oraz symulacji metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello, dotyczyły, między innymi, zmian parametrów strukturalnych w odniesieniu do utworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych typu $\text{N-H}\cdots\text{N}$. Przeanalizowana została trwałość kompleksów hydrazyny o różnej stechiometrii. Obliczone zostały wartości energii wiązania oraz oddziaływania dla poszczególnych kompleksów. Uzyskane lokalne oraz globalne minima energii, pozwoliły na dokładną analizę wyników symulacji metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello, gdzie badane były właściwości czasowo-rozdzielcze, takie jak na przykład, czasy życia utworzonych wiązań wodorowych w ciekłej hydrazynie.

Podziękowanie: Autor dziękuje Erlangen Regional Computing Center za czas obliczeniowy.

1. A. Kaczmarek, M. Shiga, D. Marx, J. Phys. Chem. A 2009, 113, 1985



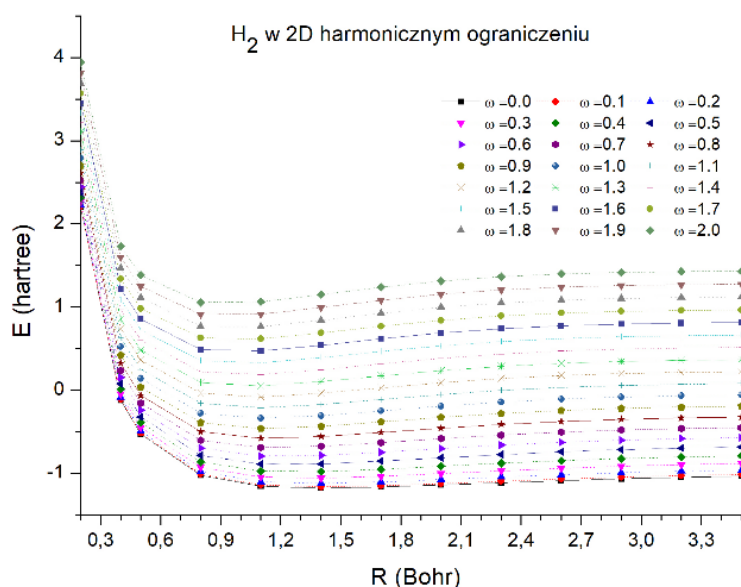
Cząsteczka H_2 w ograniczeniu harmonicznym: Opis procesu dysocjacjiMikołaj Marciów¹, Krzysztof Strasburger², Wojciech Bartkowiak²¹Politechnika Wrocławska, Wydział Podstawowych Problemów Techniki.

265488@student.pwr.edu.pl

²Politechnika Wrocławska, Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej

Wyb. Stanisława Wyspiańskiego, 50-370 Wrocław

Na podstawie szeregu badań teoretycznych stwierdzono, iż energia całkowita atomów i układów molekularnych poddanych działaniu ograniczenia przestrzennego (o charakterze odpychającym) drastycznie wzrasta. Źródłem tego zachowania jest istotny wzrost energii kinetycznej, która reprezentuje dodatni wkład do energii całkowitej układów molekularnych. W istocie rzeczy, pod względem jakościowym, zachowanie tych układów opisuje prosty model cząstki w pudle potencjału. Dla atomu helu istnieje możliwość analizowania wpływu ograniczenia przestrzennego (opisywanego przez potencjał harmoniczny) na drodze analitycznej przy wykorzystaniu modelu harmonium[1]. W przypadku cząsteczek, nawet tak prostych jak H_2 , takie badania możemy prowadzić tylko na drodze numerycznej. W pracy analizowano proces dysocjacji cząsteczki wodoru, w ograniczeniu przestrzennym. Efekt ograniczenia przestrzennego był modelowany za pomocą zewnętrznego potencjału harmonicznego[2] o symetrii cylindrycznej, w którym siłę ograniczania definiuje jego częstość drgań (ω). Opis kwantowo-chemiczny dysocjującej cząsteczki modelowany był za pomocą wariacyjnej metody jawnie skorelowanych funkcji Gaussa (ang. ECG)[3]. W pracy w szczególności przeanalizowana krzywe energii dysocjacji badanej cząsteczki w szerokim zakresie zmienności wartości ω . Jedną z najistotniejszych obserwacji jest związana z wyraźnym skróceniem długości H-H, wraz ze siłą oscylatora. Ponadto oszacowano wartość ω , dla którego energia całkowita badanej cząsteczki staje się dodatnia.

Rys. 1. Wykres krzywej energii dysocjacji cząsteczki H_2 dla zadanych wartości omegi.

1. J. Karwowski, L. Cyrnek, Ann. Phys. (Leipzig) 2004, 13, No. 4, 181–193.
2. Ch. Hättig et al., Chemical Reviews 2012, 112, 4–74.
3. J.M.H Lo, et al. Advances Quantum Chemistry 2005, 48, 59–89.

On the importance of property derivatives for reliable modeling of anharmonic spectra from VPT2 and hybrid QM models

Małgorzata Biczysko,¹ Ruiqin Xu,² Qin Yang,³ Julien Bloino⁴

¹University of Wrocław, Poland; ²Shanghai University, China; ³IOCB Czech Academy of Science, Czech Republic; ⁴Scuola Normale Superiore, Italy. malgorzata.biczysko@uwr.edu.pl

Hybrid methods combining different levels of electronic structure quantum mechanical computations with vibrational perturbation theory have been increasingly used in anharmonic simulations of vibrational spectra to achieve accurate results with containable computational costs.¹ However, energy has often been the main focus of these studies, while intensities tended to be overlooked. This situation is largely due to two aspects, stemming from theory and experiment. Theoretically, few implementations were available and standard protocols to identify resonances were not sufficiently robust to handle the complex patterns present in intensities.² Experimentally, high-resolution vibrational spectra of suitable molecular systems, which could really show the effects of different hybrid schemes on the vibrational intensities, remain scarce.

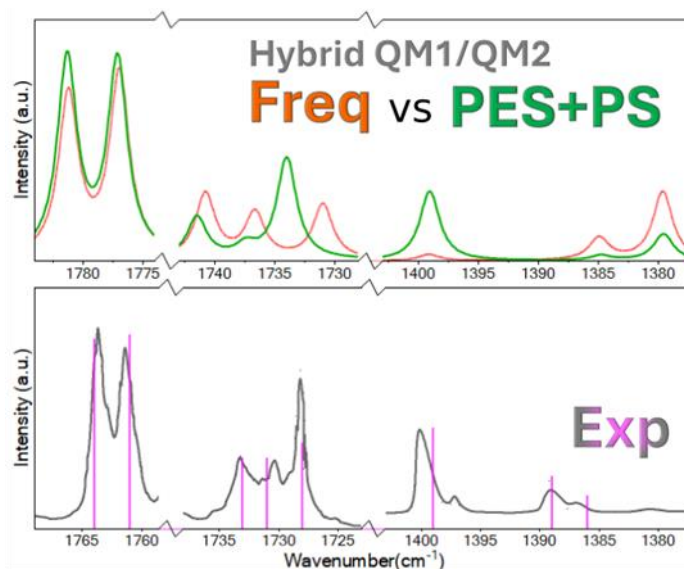


Fig. 1. GVPT2 and experimental IR spectra of uracil in the fingerprint regions.

In this talk I will discuss the accuracy of anharmonic vibrational wavenumbers, IR intensities and spectral patterns from three different types of hybrid schemes based on the harmonic wavenumbers (Freq), potential energy surface (PES), and both PES and property surface (PS) computed at a higher level than the anharmonic correction³, highlighting that the same level of care is necessary for the prediction of energy and property derivatives. Therefore, future developments in electronic structure QM methodologies that allow us to obtain all harmonic properties at higher accuracy are still very much sought.

Acknowledgement: The COST Action CA21101 “COSY - Confined molecular systems: from a new generation of materials to the stars”, MIUR PRIN program (2017A4XRCA and 2020HTSXMA), MSCA (No. 101107213). Computer facilities at WCSS (<http://wcss.pl>), SNS HPC and e-INFRA (ID:90254).

1. R. Xu, Z. Jiang, Q. Yang, J. Bloino, M. Biczysko, J. Comp. Chem., 2024, 45, 1846-1869
2. Q. Yang, J. Bloino, J. Phys. Chem. A, 2022, 126, 9276-9302
3. R. Xu, Q. Yang, J. Bloino, M. Biczysko, J. Phys. Chem A, 2025, 129, 5860-5880

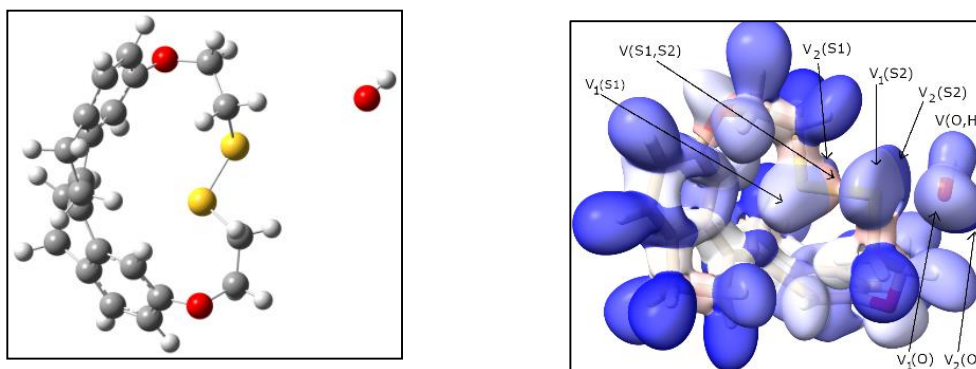
Ewolucja wiązań w trakcie dysocjacji wybranych disiarczków organicznych – badania topologiczne

Andrzej Bil, Przemysław Dopieralski

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

andrzej.bil@uwr.edu.pl

Mechanizm rozszczepienia wiązania disiarczkowego jest istotny w wielu kontekstach chemicznych i był przedmiotem różnorodnych badań.¹ Istotny wkład do zrozumienia problematyki wiązania disiarczkowego w aspekcie mechanochemii dostarczyły badania teoretyczne.² W niedawno opublikowanej pracy analizowaliśmy reakcję makrocyclicznych disiarczków z anionem OH jako nukleofilem.³ Badany makrocykl może przyjmować dwie istotnie różne konformacje, jedną z nich przedstawiono na rysunku 1 poniżej. Symulację zachowania układu w obecności cząsteczek wody prowadzono z użyciem metod funkcjonału gęstości w połączeniu z metadynamiką wzbogaconą o metody obliczeniowe mechanochemii, aby uwzględnić zewnętrzną siłę przyłożoną do atomów grupy disiarczkowej.³



Rys. 1. Makrocykl w obecności nukleofila OH⁻ (po lewej); Reprezentacja wiązań kowalencyjnych struktury przejściowej za pomocą obszarów lokalizacji określonych przez własności topologiczne funkcji ELI-D.

Rozszerzeniem tego projektu jest analiza struktur ze ścieżki reakcji pod względem ewolucji wiązań S-S i O-S. W tym celu zastosowano metody topologiczne oparte o gęstość elektronową (Atoms In Molecules) oraz o jedną z funkcji lokalizujących elektrony w przestrzeni rzeczywistej (Electron Localizability Indicator ELI-D). W prawej części rysunku 1 przedstawiono obszary reprezentujące lokalizację par elektronowych nukleofila OH⁻, Vi(O), wolnych par atomów siarki, Vi(S), oraz wiązania disiarczkowego, V(S1,S2). Zwraca uwagę brak wiązania kowalencyjnego O-S w stanie przejściowym reakcji.

Podziękowanie: Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe realizacji niniejszego projektu w postaci grantu (2020/37/B/ST4/00423). Dziękujemy za wsparcie projektu przez Wrocławskie Centrum Sieciowo-Superkomputerowe oraz Centrum Informatyczne Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej.

1. A. Bil, K. Grzechnik, K. Mierzwicki, Z. Mielke, J. Phys. Chem. A, 2013, 117, 8263
2. P. Dopieralski, M. E. Zoloff Michoff, D. Marx, Phys. Chem. Chem. Phys., 2020, 22, 25112
3. P. Dopieralski, A. Bil, Chemistry-A European Journal, 2024, 30, e202402982/1

Theoretical Studies on the Mechanism and Kinetics of Hydrogen Atom Abstraction from Selected Chloroalkanes and Alkanes by Atomic Chlorine

Łukasz Fojcik*, Grzegorz Mierzwa*, Dariusz Sarzyński**, Zdzisław Latajka***

*Environmental Protection Institute – National Research Institute, Department of Atmospheric and Climate Modelling, e-mail: lukasz.fojcik@ios.edu.pl; **Faculty of Pharmacy with the Division of Laboratory Diagnostics, Wrocław Medical University; ***University of Wrocław, Faculty of Chemistry, Theoretical Modelling of Chemical Processes Group

The atmospheric deactivation of chloroalkanes is a significant topic in environmental chemistry due to their persistence in the troposphere. A key neutralisation step involves hydrogen atom abstraction by atomic chlorine. These reactions proceed with high rate constants, often exceeding those of hydroxyl radical-driven processes, making them critical in the atmospheric degradation of chloroalkanes.

This theoretical study investigated the Cl-initiated hydrogen abstraction from chloroethane, 1,2-dichloroethane, 1-chloropropane, 2-chloropropane, and *n*-propane. Although *n*-propane is not a chloroalkane, its inclusion helped assess the effect of chlorine substitution on reaction behaviour. Calculations showed that most reactions are preceded by the formation of a pre-reactive R–Cl $\cdots$ Cl complex, which influences the reaction pathway and kinetic parameters. This complex plays a crucial role in directing the chlorine atom to specific abstraction sites, thereby affecting the accessibility of various reaction channels.

All computations were performed using Gaussian 16 at the MP2/aug-cc-pVTZ level. Structures of all relevant species — pre-reactive complexes, transition states, post-reactive complexes, and products — were optimised. Based on these, energy profiles and kinetic/thermodynamic parameters were obtained. Rate constants were calculated at six temperatures (298.15–550 K) for both deuterated and non-deuterated systems.

In some cases, especially for 2-chloropropane and *n*-propane, inverse temperature dependence was observed in specific channels, likely due to very low or negligible activation barriers.

The L parameter, defined as the bond length difference within transition states, was used to classify them as reactant- or product-like, providing mechanistic insights.

Although multiple abstraction channels exist for each molecule, typically one is energetically or kinetically preferred — an essential consideration for realistic atmospheric modelling of chloroalkanes.

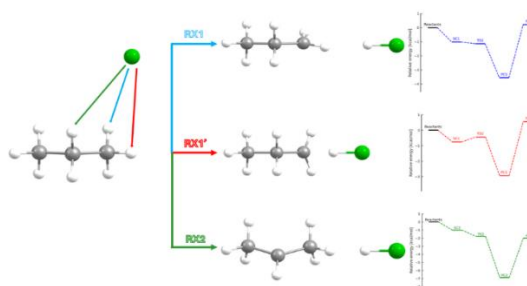


Fig. 1. A schematic course of the hydrogen atom abstraction reaction from an *n*-propane molecule.

1. D.S. Sarzyński, Ł. Fojcik, A. A. Gola, R. Berkowski, J.T. Jodkowski, Z. Latajka, Chem. Phys. Lett., 597, 2014, 86.
2. D.S. Sarzyński, Ł. Fojcik, Z. Latajka, J. Phys. Chem. A, 122, 2018, 470.
3. Ł. Fojcik, D. S. Sarzyński, A. Dryś, Z. Latajka, Int. J. Chem. Kinet., 53, 2021, 1157.
4. Ł. Fojcik, G. Mierzwa, Z. Latajka, D. S. Sarzyński, Int. J. Chem. Kinet. (accepted paper).

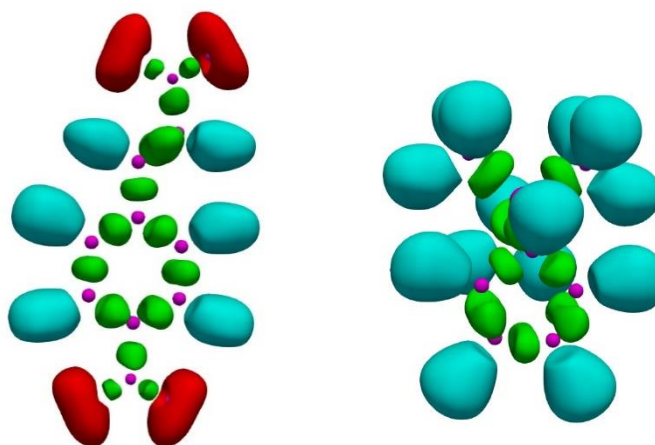
Ogólne trendy reaktywności i regioselektywności w reakcjach cyklopentadienu–nitroalkenu–Dielsa–Aldera

Daniel Kapuściński, Adrianna Fałowska, Vladyslav Oliinyk,
Karol Sambora, Stanisław Grzybowski, Agnieszka Łapczuk

*Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra
Chemii i Technologii Organicznej*

agnieszka.lapczuk@pk.edu.pl.

Cyklopentadieny i jego analogi reagują z alkenami tworząc norborneny [1], które znajdują zastosowania biologiczne m.in. biperiden znajduje zastosowanie jako lek cholinolityczny w walce z chorobą Parkinsona [2]. Imidowe pochodne norbornenu wydają się obiecującymi antagonistami receptora androgenu do jednej z metod walki z rakiem prostaty [3]. Pochodne norbornenu takie jak endosulfan, czy endryna znajdowały jeszcze niedawno zastosowanie jako pestycydy [4]. W świetle potencjalnych zastosowań i właściwości zdecydowaliśmy się przeanalizować lokalne i globalne oddziaływania w (4+2) cykloaddycji analogów cyklopentadienu z podstawionymi (E)-2-fenyl-1-nitroetenami.



Rys. 1. Wizualizacja analizy ELF dla 5-trimetylosililocyklopentadienu oraz (E)-2-(4-nitrofenylo)-1-nitroetenu

Do symulacji reakcji użyto pakietu Gaussian 16W z poziomem teorii DFT- ω B97X-D. Baza 6-311G(d) została użyta do wykonania kalkulacji geometrii substratów reakcji. Obliczono twardość chemiczną i potencjał chemiczny, który następnie użyto do obliczenia globalnych elektrofilowości i nukleofilowości. Lokalną elektrofilowość i nukleofilowość obliczono na podstawie właściwości globalnych i funkcji Parra z CDFT. Określono polarność reakcji i wykonano analizę ELF (ang. Electron Localization Function), a także wykonano screening potencjalnej bioaktywności związków.

Podziękowanie: Podziękowania polskiej infrastrukturze obliczeniowej wysokiej wydajności PLGrid (Centrum HPC: ACK Cyfronet AGH) za udostępnienie zaplecza komputerowego i wsparcia w ramach grantu obliczeniowego nr PLG/2024/017635

1. A. Łapczuk-Krygier, R. Jasiński, Patent PL 231749 B1. Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej
2. A. Kostelnik, A. Cegan, M. Pohanka, Biomed Res Int. 2017, 2017, 2532764, 5
3. G. Calvo-Martín et. al. Pharmaceuticals. 2022, 15, 1465
4. M.L. Nicholas, D.L. Powell, T.R. Williams, R.H. Bromund, J AOAC Int. 1976, 59, 197–208.

Hipotetyczny pierwiastek "Riemannium"

Mikołaj Marciów¹, Paweł Gusin²¹Politechnika Wrocławska, Wydział Podstawowych Problemów Techniki

265488@student.pwr.edu.pl

²Politechnika Wrocławska, Instytut Fizyki Teoretycznej

Wyb. Wyspiańskiego 27, Wrocław

Hipoteza Riemanna^[1,2] mówi, że wszystkie nietrywialne zera funkcji dzeta Riemanna (1) leżą na prostej, której część rzeczywista jest równa 1/2. Jest to jedna z najtrudniejszych hipotez, które nie zostały udowodnione. Hipoteza, ta jest również związana rozkładem liczb pierwszych.

$$(1) \quad \zeta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z}, \quad \operatorname{Re}(z) > 1, \quad z = \sigma + i\gamma$$

Hilbert i Poly'a założyli^[3], że jeśli chce się udowodnić Hipotezę Riemanna to trzeba znaleźć fizyczny układ kwantowy opisany przez hamiltonian ($\widehat{H}_R$) o poziomach energetycznych równych trywialnym zerom (γ) (2).

$$(2) \quad \widehat{H}_R |\psi_k\rangle = \gamma_k |\psi_k\rangle$$

Jedną z takich propozycji jest pierwiastek Riemannium^[4], którego jądro posiada poziomy energetyczne pokrywają się z trywialnymi zerami. Dodatkowo w^[5] Berry argumentował, że $\widehat{H}_R$ powinien mieć klasyczna granice, w której wszystkie orbity są chaotyczne. Jest to związane z widmami ciężkich jąder atomowych. Widma lekkich atomów (np. wodoru-przypadek ściśle rozwiązywalny) są proste i regularne, natomiast widma ciężkich atomów, takich jak np. ²³⁸U, są skomplikowane i rozłożone „chaotycznie”. Nieznane są hamiltoniany oddziaływań w jądrach takich ciężkich atomów. Kilka lat później M. Berry i J. Keating w pracy^[6] zaproponowali jawny przykład „Riemanium”: $\widehat{H}_R = \hat{x}\hat{p}$, tzn. iloczyn operatora położenia $\hat{x} = x$ i pędu $\hat{p} = -i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x}$, ale nie było dowodu na to, że wartości własne (E) są równe nietrywialnym zerom. W pracy analizowane są przykłady układów kwantowo-mechanicznych, których widma energetyczne można łączyć z częściami urojonymi nietrywialnych zer funkcji dzeta. Jednym z takich przykładowych układów jest analiza atomu wodoru w zewnętrznym potencjale, poprzez rachunek zaburzeń.

1. B. Riemann “Ueber die anzahl der primzahlen unter einer gegebenen größe” 1859.

2. K. Sabbagh. “Dr. Riemann’s Zeros: The Search for the \$1 million Solution to the Greatest Problem in Mathematics.” Atlantic Books, November 2002.

3. Korespondencja o początkach przypuszczenia Hilberta-Poly’a na stronie www A. Odlyzko.
<http://www.dtc.umn.edu/~odlyzko/polya/index.html>.

4. P. Leboeuf, A. G. Monastera, and O. Bohigas. “The Riemannium. Regular and Chaotic Dynamics”, 6:205–210, 2001.

5. M. V. Berry. “Riemann’s zeta function: a model for quantum chaos?” w T. H. Seligman and H. Nishioka, editors, *Quantum chaos and statistical nuclear physics*, volume 263 of Lecture Notes in Physics, pages 1–17. Springer Berlin / Heidelberg, 1984.

6. Berry, M. V., and J. P. Keating, 1999a, *Supersymmetry and Trace Formulae: Chaos and Disorder*, NATO Science Series B: Physics Vol. 370, edited by I. V. Lerner, J. P. Keating, and D. E. Khmelnitskii (Plenum Press, New York), pp. 355–367.

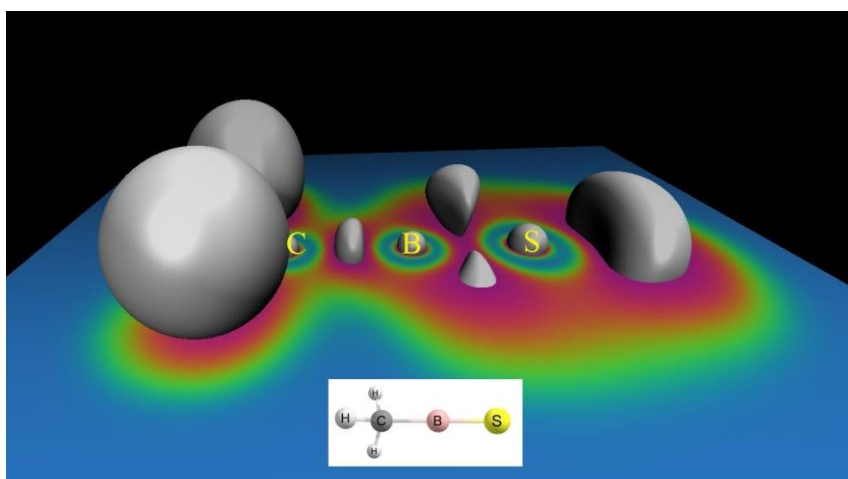
On the nature of the boron-sulfur multiple bonds from the quantum chemical topology perspective – the theoretical investigation using electron localisation function (ELF)

Grzegorz Mierzwa, Łukasz Fojcik, Zdzisław Latajka

Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy (IOŚ-PIB)

grzegorz.mierzwa@ios.edu.pl

The electron localization function (ELF) is a powerful quantum chemical tool for analysing bonding in molecules. This study applies ELF topological analysis to boron-sulfur (BS) bonds, distinguishing between single, double, and formally triple bonds. The results reveal that BS bonds exhibit strong polarity due to sulfur's high electron-withdrawing capability. ELF analysis demonstrates that the concept of a triple BS bond is not supported, as the electron populations in bonding basins do not reach expected values for true triple bonds. Instead, these interactions are better described as resonance hybrids with covalent and dative contributions.



Rys. 1. The core and valence attractors localised for the ELF field $\eta(r)$ in the CH_3BS molecule.

This study investigates 16 molecules containing BS bonds, selected to cover a range of bonding scenarios. The analysis of $V(\text{B},\text{S})$ basin populations and BS bond lengths confirms distinct bonding characteristics. Formally single BS bonds exhibit the longest bond lengths (up to 1.922 Å) and the lowest basin populations ($\sim 1.69e$). Formally double bonds present intermediate bond lengths (1.799–1.850 Å) and basin populations around 1.97–1.98e. Molecules proposed to contain triple BS bonds display significantly lower basin populations (3.14–3.23e) than expected for true triple bonds, challenging their classification.

These findings refine our understanding of multiple bonding in boron chemistry and provide insights into electronic structure and reactivity. ELF analysis proves essential for characterizing bonding interactions beyond traditional valence models. The results have implications for designing BS-containing materials, particularly in catalysis and advanced applications. Further studies should examine external factors such as pressure, temperature, and substituent effects on BS bonding.

Acknowledgements: The authors are grateful to the Wrocław Centre for Networking and Supercomputing for a generous allocation of computer time.

1. Mierzwa Grzegorz, Fojcik Łukasz, Latajka Zdzisław, Polyhedron, 2025, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2025.117566>

Properties of dyes used in dye sensitized solar cells- quantum chemical calculations

Roma Musik, Szczepan Roszak

Wroclaw University of Science and Technology, Advanced Materials Engineering and Modeling Group,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

roma.musik09@gmail.com

The ability to absorb solar radiation is one of the main properties of the dyes used in dye sensitized solar cell technology. This parameter directly affects the efficiency of the dye sensitized solar cell. The perfect dye has a wide range of absorption (which coincides to the greatest extent with the range of the emission spectrum of solar radiation) and high absorption maxima- those two properties have impact on increasing the efficiency of the cell. This paper presents quantum chemical calculations (DFT and TD-DFT methodology) used to reflect the influence of functional groups on the absorption capacity of dyes by attaching different functional groups to dye complexes. The dyes were modified by attaching the following functional groups: -COOH, -NH₂, -OH, -CN. Different functional groups were then attached to dyes to verify the effect of this modification on the range of solar radiation absorption. The influence of the described modifications on the range of solar radiation absorption is shown in Figure 1.

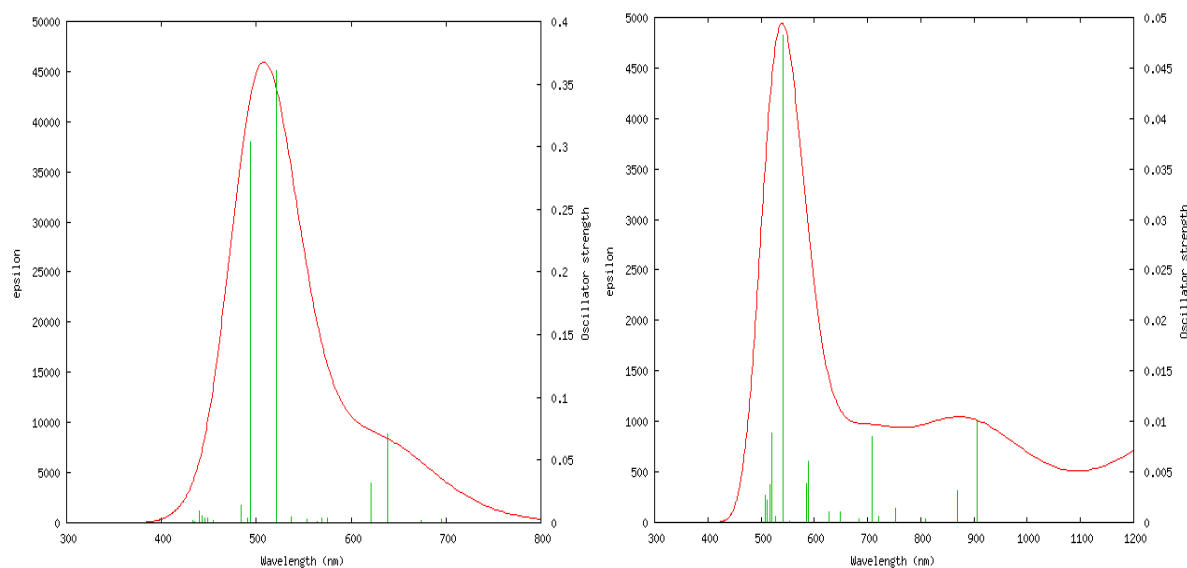


Fig. 1 Absorption spectra of solar radiation a) complex of osmium with groups -COOH
b) complex of osmium with groups -COOH and -NH₂

The changes introduced in the dye structures have a direct effect on the absorption capacity of the dyes and thus on the performance of the dye solar cell.

1. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Peterson, „Dye – Sensitized Solar Cells”, *Chem. Rev.* 2010, 110, 6595 – 6663
2. B. O'Regan, M. Gratzel, „A low-cost, high efficiency solar cells based on dye- sensitized colloidal TiO₂ films”, *Nature* 1991, vol. 353, s. 737 - 740

Linking Molecular Conformation to ECD Signatures in Oligourethanes: Insights from Simulations and Experiments

Kasper Witruk^{1,2}, Eduardo Castellanos², Róża Szweda², Tadeusz Andruniów¹

¹*Institute of Advanced Materials, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

²*Programmable Polymers Laboratory, Centre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań*

kasper.witruk@pwr.edu.pl

Recent advances in the field of sequence-defined polymers¹ have identified polyurethanes as promising abiotic analogues of proteins; however, methods for their structural characterization remain underdeveloped. Electronic Circular Dichroism (ECD) spectroscopy offers potential as a tool for probing secondary structures, yet a detailed understanding of the relationship between molecular conformation and ECD response is essential to fully exploit this technique². An initial insight into the contributions of the major conformations of the isotactic oligourethane tetramer is presented in Figure 1A.

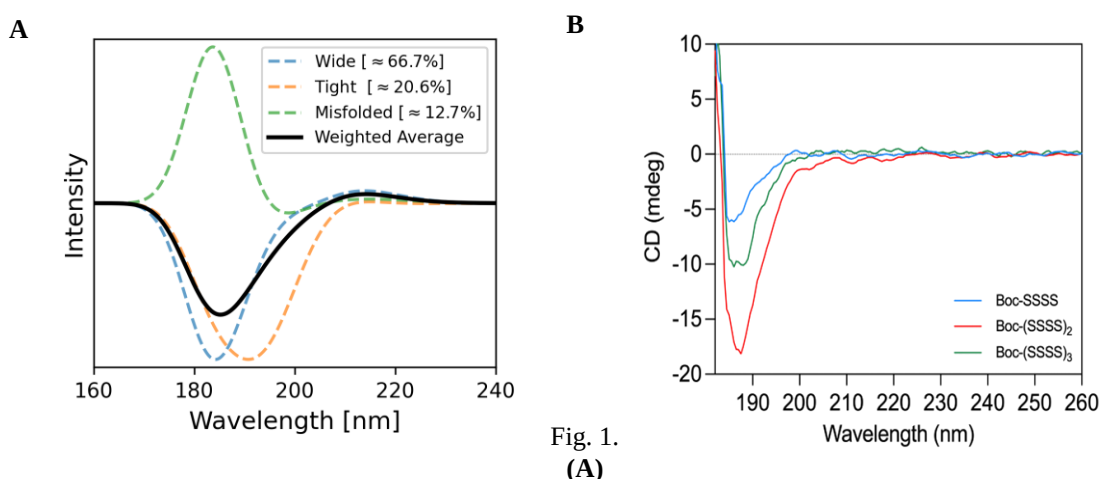


Fig. 1.
(A)

Computational estimation on the influence of the conformation of the ECD signal downshifted by 1 eV. (B) The experimental ECD results recorded for tetramer, octamer and dodecamer.

In this study, the influence of structural dynamics on the ECD signal of a polyurethane tetramer was examined by constructing spectra based on Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) simulations for structures derived from classical molecular dynamics simulations, and subsequently comparing them to experimental measurements. The results, shown in Figure 1B, demonstrate both the potential of the approach in capturing fundamental features of the ECD signal and the necessity for further methodological refinement to accurately reproduce Cotton effects. Interestingly, this feature begins to emerge when conformations directly sampled from molecular dynamics simulations are used, underscoring the influence of local structural dynamics.

Acknowledgment: The authors are thankful for the resources provided by the Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (<http://wcss.pl>) and the Poznań Supercomputing and Networking Center (<https://www.psnc.pl>), as well as financial support from the Polish National Science Center (grants OPUS LAP 2021/43/I/ST4/01294 and SONATA Bis 2021/42/E/ST4/00010).

1. R. Szweda, Prog. Polym. Sci. 2023, 145, 101737

2. N. Berowa et al., Chem. Soc. Rev., 2007, 36, 914-931

67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



S08

ELEKTROCHEMIA I ELEKTROANALIZA

Porównanie elektrochemicznych czujników chemicznych i biochemicznych, z naturalnymi i syntetycznymi elementami rozpoznającymi, do wykrywania i oznaczania biomarkerów nowotworowych

Fatah Ben Moussa^a, Włodzimierz Kutner^{b,c,*}, Tutku Beduk^d,
Amadeo Sena-Torralba^e, Ebrahim Mostafavi^{f,g}

^a Process Engineering Laboratory, Applied Sciences Faculty,
Kasdi Merbah University, Ouargla, 30000, Algeria

^b Instytut Chemii Fizycznej, Polska Akademia Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Polska

^c Wydział Matematyki i Nauk Przyrodniczych. Szkoła Nauk Ścisłych, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, ul. Wóycickiego 1/3, 01-815 Warszawa, Polska

^d Silicon Austria Labs GmbH: Sensor Systems, Europastrasse 12, 9524 Villach, Austria

^e Instituto Interuniversitario de Investigación de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico (IDM),
Universitat Politècnica de València, Universitat de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain

^f Department of Medicine, Stanford University School of Medicine, Stanford, CA, 94305, USA

^g Stanford Cardiovascular Institute, Stanford University School of Medicine, Stanford, CA, 94305, USA

W niniejszej pracy przeglądowej [1] krytycznie analizujemy postępy w technologii projektowania i wytwarzania elektrochemicznych czujników chemicznych i biochemicznych do wykrywania i oznaczania biomarkerów nowotworowych. W zależności od rodzaju zastosowanego elementu rozpoznającego, czujniki te klasyfikujemy jako takie, w których elementami tymi są przeciwciała, aptamery, lub polimery wdrukowane molekularnie (ang. molecularly imprinted polymers, MIPs). Obszernie dyskutujemy strategię wytwarzania tych czujników. Strategia ta obejmuje cały ten proces, tj. od pomysłu do wykrywania i oznaczania biomarkerów, w tym sposób scalenia tych elementów z nowatorskimi nanomateriałami, które decydują o wyborze strategii przetwarzania sygnału analitycznego.

Ponadto przedstawiamy szczegółową analizę porównawczą skuteczności, zalet i ograniczeń każdego z tych elementów rozpoznających w elektrochemicznym wykrywaniu i oznaczaniu biomarkerów nowotworowych. Analiza ta umożliwia przewidywanie kierunku przyszłych badań i rozwoju tej dziedziny sensoryki.

Elektrochemiczne czujniki chemiczne i biochemiczne są bardzo obiecujące w zastosowaniach typu „na układzie scalonym” (ang. on-chip) i „w miejscu opieki medycznej” (ang. point-of-care testing, POCT). Wykazują one zdolność do zrewolucjonizowania wczesnej diagnostyki raka. W większości współczesnych czujników elektrochemicznych do wykrywania i oznaczania biomarkerów nowotworowych, jako elementy rozpoznające stosowane są przeciwciała naturalne. Te jednak szybko tracą swoje właściwości bio-rozpoznawania w niesprzyjających warunkach środowiskowych, w tym przy ekstremalnych wartościach pH, wilgotności, lub temperatury.

Tak zwane „plastikowe przeciwciała”, w tym aptamery i MIPy, stanowią inteligentną alternatywę dla przeciwciał naturalnych. Te syntetyczne elementy rozpoznające cieszą się coraz większym zainteresowaniem ze względu na ich opłacalność i wysoką trwałość, tj. kluczowe zalety, które zwiększają ich możliwości komercjalizacji.

Podziękowanie: WK dziękuje Narodowemu Centrum Badań i Rozwoju za wsparcie finansowe w ramach grantu nr SensIPF PL-TW/VI/2/2019.

1. Ben Moussa, F., Kutner, W., Beduk, T., Sena-Torralba, A., and Mostafavi, E., Talanta 2024, 267, 125259.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125259>

*Profesor emerytowany



Badania aktywności białek membranowych w lipidowych ciekłokrystalicznych warstwach i nanocząstkach jako modelach błon komórkowych

Renata Bilewicz, Michalina Zaborowska-Mazurkiewicz, Ewa Nazaruk, Mostafa Torabi

Uniwersytet Warszawski Wydział Chemii

Biologiczne cząsteczki, takie jak integralne białka błonowe, peptydy czy kwasy nukleinowe, które nie są rozpuszczalne w roztworach wodnych lub nie są wystarczająco trwałe, można stabilizować poprzez umieszczenie ich w nanocząstkach lub warstwach lipidowych. Otwiera to możliwości nie tylko przechowywania wrażliwych białek błonowych i dostarczania do organizmu, ale także badań ich aktywacji i inhibicji. Lipidowe mezofazy przedstawiane w tym wystąpieniu są środowiskiem chroniącym umieszczoną w nim substancję, dotąd najczęściej lek, przed szybkim rozpadem lub reakcjami ubocznymi. Przedstawimy tu badania innego typu molekuł „gości” w ciekłokrystalicznych mezofazach lipidowych: enzymu redoks, reduktazy HMG-CoA (HMGR) oraz przykładowego kanału peptydowego, gramicydyny. Ciekłokrystaliczne mezofazy w formie warstwy lub nanocząstek (kubosomów lub heksozomów) przedstawimy jako wygodne „nanopojemniki” dla enzymów błonowych, pozwalające monitorować metodami elektrochemicznymi funkcje białka w roztworze, a więc jako platformę do oceny funkcji terapeutycznych za pomocą standardowych metod fizykochemicznych. Zamiast stosowania detergentów, które wpływają na funkcje i stabilność wrażliwych białek błonowych, zapewniamy odpowiednie środowisko, chroniące badane białko przed związkami toksycznymi czy degradującymi. Reakcja katalityczna ważnego białka HMGR polega na 4-elektronowej redukcji HMG-CoA do mewalonianu i CoA, przy jednoczesnym utlenianiu NADPH do NADP⁺. Mewalonian jest następnie przekształcany w cholesterol. Heksosomy, które zastosowaliśmy jako nanocząstki lipidowe, składały się z monooleiny, polimeru Pluronic[®] F127 i poli(glikolu etylenowego) (DSPE-PEG). Specyficzne właściwości strukturalne tych nanocząstek okazały się optymalne do zwiększenia stabilności HMGR. Scharakteryzowaliśmy heksozomy z wykorzystaniem dynamicznego rozpraszania światła (DLS), rozpraszania promieni rentgenowskich pod małym kątem (SAXS) oraz krio-TEM, zarówno w obecności, jak i bez białka. Aktywność enzymu lub peptydu kanałowego ocenialiśmy poprzez monitorowanie zmian stężenia NADPH podczas reakcji katalitycznej metodą woltamperometrii cyklicznej, lub w przypadku kanału peptydowego, metodą spektroskopii impedancyjnej. Wykazaliśmy inhibitowanie enzymu HMGR w nośniku przez fluwastatynę, znany lek obniżający poziom cholesterolu, a tym samym wskazaliśmy możliwości wykorzystania metod elektrochemicznych w poszukiwaniu potencjalnych inhibitorów i aktywatorów jako środków terapeutycznych kontrolujących aktywność trudnych do badania białek błonowych.

Potencjodynamiczne wprawianie w ruch włókien węglowych

Bhavana Gupta,¹ Vishal Srivastav,¹ Shashank Sundriyal,¹ Ambrose Ashwin Melvin,²
Marcin Hołdyski,¹ Alexander Kuhn,³ Wojciech Nogala¹

¹ Instytut Chemii Fizycznej PAN, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

² Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Sogang University, 35 Baekbeom-ro,
15 Mapo-gu, Seoul, 04107 Republic of Korea

³ Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ISM UMR 5255, 33607 Pessac, France

wnogala@ichf.edu.pl

Struktury, które można pobudzać do zmiany kształtu, mogą mieć wiele zastosowań,¹ jednak często wymagają one odpowiedniej modyfikacji.² W badaniach tych zaproponowaliśmy prostą, bezpośrednią strategię wprawiania w ruch włókien węglowych w bipolarnym naczyniu elektrochemicznym,³ polegającą na wywoływaniu asymetrycznych reakcji w rowkach powierzchniowych włókien. Włókno węglowe zamontowane w przegrodzie zamkniętego elektrochemicznego naczynia bipolarnego jest polaryzowane, aby wywołać asymetryczne reakcje redoks benzochinonu i hydrochinonu w dwóch oddzielnych przedziałach. Adsorpcja jonów zachodzi po przekroczeniu odpowiedniego potencjału progowego, a część włókna biorąca udział w reakcji anodowej wykazuje odwracalny, kierunkowy ruch. Analiza elementarna powierzchni spolaryzowanego włókna węglowego wskazuje, że ugięcie jest wynikiem interkalacji/deinterkalacji jonów towarzyszących utlenianiu/redukcji powierzchni włókna. Jednoczesna lokalna adsorpcja/desorpcja jonów na powierzchni odpowiada za ugięcie włókna. Długość części włókna w przeciwnym przedziale zamkniętego naczynia bipolarnego, na powierzchni której zachodzi elektoredukcja oraz orientacja rowków determinują odpowiednio intensywność i kierunek ruchu. Skuteczne zginanie osiągnięto poprzez optymalizację ustawienia włókien oraz napięcia pobudzania. Poruszanie dwóch równoległych włókien, skierowanych w przeciwnych kierunkach, prowadzi do zachowania przypominającego mikropęsetę.⁴ Przewidujemy, że uzyskane wyniki wzbogacą zestaw narzędzi badawczych w dziedzinie mikrorobotyki i mikromechaniki.

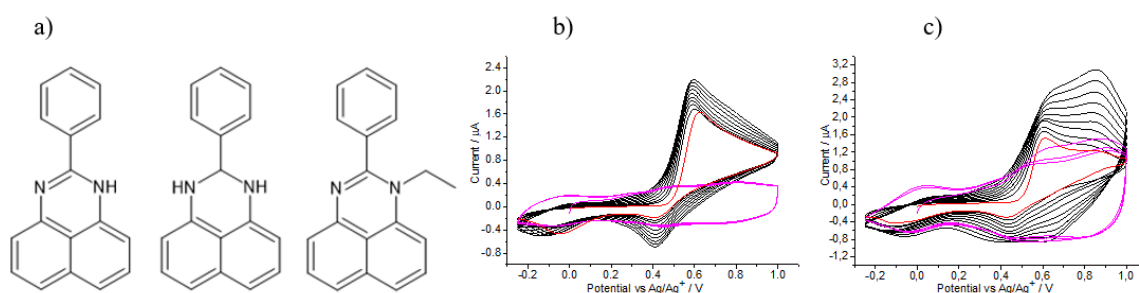
Literatura

1. Kong, L., Chen, W. Carbon nanotube and graphene-based bioinspired electrochemical actuators. *Adv. Mater.* 26, 1025–1043 (2014).
2. Melvin, A.A., Gupta, B., Tieriekhov, K., Nogala, W., Garrigue, P., Reculosa, S., Kuhn, A. Wireless dual stimuli actuation of dye sensitized conducting polymer hybrids. *Adv. Funct. Mater.* 31, 2101171 (2021).
3. Loget, G., Zigah, D., Bouffier, L., Sojic, N., Kuhn, A. Bipolar electrochemistry: from materials science to motion and beyond. *Acc. Chem. Res.* 46, 2513–2523 (2013).
4. Johnson, K. C., Clemmens, E., Mahmoud, H., Kirkpatrick, R., Vizcarra, J. C., Thomas, W.E. A multiplexed magnetic tweezer with precision particle tracking and bi-directional force control. *J. Biol. Eng.* 11, 47 (2017).

Elektroanaliza 1H- oraz 1H,3H-perymidyn oraz produktów ich elektROUTLENIAJĄCEJ addycji; prototropia oraz badanie wpływu tlenuBeata Gajewska¹, Radosław Motyka², Richa Malik², Mieczysław Łapkowski^{1,2,3},
Małgorzata Czichy^{1,3}¹ Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach² Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu³ Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej, Politechnika Śląska w Gliwicach

Perymidyny to wyjątkowe, trójpierścieniowe układy heterocykliczne charakteryzujące się π -amfoterycznością, niskim potencjałem jonizacji, dużymi momentami dipolowymi, zdolnością tworzenia stabilnych karbenów, karbokationów oraz wykazujące efekt „gąbki protonowej”. Dzięki łatwej funkcjonalizacji związki te znalazły szerokie zastosowanie w czujnikach, medycynie, katalizie i urządzeniach elektronicznych^{1,2}. Dotychczas nasz zespół badał reaktywność perymidyn w układach perinonowych, z powodzeniem otrzymując w procesie ich elektROUTLENIAJĄCEJ addycji nowe materiały perymidyno-perinonowe – przewodzące, aktywne redokso w szerokim zakresie potencjałów³.

Tym razem analizie elektrochemicznej poddano dziewięć pochodnych 1H- oraz 1H,3H-perymidyny, zróżnicowanych także w pozycji 2 (m.in. -Ph) (Rys. 1a). Związki te ulegają utleniającej addycji. Generacja I stopnia utlenienia jest niewystarczająca do zapoczątkowania procesu addycji. Generacja II stopnia utlenienia tj. di(rodnikokationu) powoduje widoczny wzrost natężenia prądu w układzie reakcyjnym oraz osadzenie się przewodzącego produktu na elektrodzie (Rys. 1b,c). Tlen reaguje preferencyjnie z określonymi formami rezonansowymi di(rodnikokationu) zwiększając selektywność procesu addycji. Tlen nie wbudowuje się do struktury adduktów w trakcie ich elektrosyntezy (FTIR), jednak produkty po dłuższej ekspozycji mają tendencję do oksydacji (FTIR, XPS). Otrzymane addukty powstają głównie w wyniku tworzenia nieodprotonowanych wiązań C4(9)–C9(4) (labilność protonów), co w produkcie tworzy nowe centrum redoks umożliwiające odwracalne przejście między formami di(kationu) i rodnikokationu. Postulowanymi zastosowaniami produktów elektROUTLENIAJĄCEJ addycji 1H- oraz 1H,3H-perymidyn są: warstwy modyfikujące elektrody (w tym warstwy antykorozyjne, kondensatory), czujniki pH, czujniki tlenu, detektory analitów (wykorzystanie specyficznych oddziaływań, zdolność do koordynowania jonów metali ciężkich), ogniwa paliwowe z membraną wymiany protonów (PEMFC) itp.



Rys. 1. Przykładowe pochodne 1H-perymidyny będące przedmiotem badań (a); elektroosadzanie 2-fenyl-2,3-dihydro-1H-perymidyny w warunkach tlenowych (b) i beztlenowych (c).

Podziękowania: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu Konsorcjum OPUS-21 o numerze 2021/41/B/ST5/03221

1. Pozharskii A. F., Gulevskaya A. V., Claramunt R. M., Alkorta I., Elguero J.: *Perimidines: a unique π -amphoteric heteroaromatic system*, Russ. Chem. Rev., 2020, 89, 1204–1260.

2. Sahiba N., Agarwal S.: *Recent Advances in the Synthesis of Perimidines and their Applications*, Top Curr Chem, 2020, 378, 44.

3. Czichy M., Zhylitskaya H., Zassowski P., Navakouski M., Chulkin P., Janasik P., Łapkowski M., Stępień M.: *Electrochemical polymerization of pyrrole–perimidine hybrids: low-band-gap materials with high n-doping activity*, J. Phys. Chem. C 2020, 124, 14350.

Hybrydowe układy katalityczne do elektroredukcji inertnych reagentów: dwutlenku węgla, azotu i azotanów

Paweł J. Kulesza, Iwona A. Rutkowska, Anna Chmielnicka, Beata Rytelawska, Olena Siamuk

W ostatnim czasie obserwuje się rosnące zainteresowanie elektrochemiczną redukcją dwutlenku węgla, problematycznego gazu cieplarnianego, który przyczynia się do globalnych zmian klimatycznych. W tym kontekście interesujące jest tworzenie z CO₂ prostych paliw i związków chemicznych. Również produkcja amoniaku jest jednym z najważniejszych procesów syntezy chemicznej. Opracowanie metodologii syntezy w niskiej temperaturze (np. elektrochemicznej) jest bardzo ważne zarówno z praktycznych, jak i fundamentalnych powodów.

Biorąc pod uwagę fakt, że zarówno cząsteczki N₂, jak i CO₂ są bardzo stabilne, procesy ich elektroredukcji są skomplikowane i kinetycznie powolne, zatem charakteryzują się dużymi nadpotencjałami. Pamiętając, że cząsteczka N₂ jest bardziej inertna elektrochemicznie (podczas redukcji) niż CO₂, a także mając świadomość, że wydzielanie wodoru jest procesem konkurencyjnym i komplikującym w środowisku wodnym, konieczne jest rozważenie różnych koncepcji wykorzystania (w tym nanostrukturyzację, hybrydyzację, domieszkoanie stopowe, wstępne kondycjonowanie, modyfikację lub funkcjonalizację) układów katalitycznych do elektroredukcji CO₂ i N₂. Pomimo pewnych postępów w rozwoju katalizatorów do redukcji N₂, niskie wydajności wytwarzania NH₃ ogranicza ich powszechne zastosowanie. Anion azotanowy jest uważany za alternatywę dla redukcji N₂ ze względu na niższą energię dysocjacji wiązania N=O, co stwarza możliwość większej efektywności generowania NH₃. Niemniej jednak trygonalny anion molekularny azotanu(V) jest nadal cząsteczką stabilną, z pewnością znacznie bardziej inertną elektrochemicznie niż częściowo zredukowany azotan(III), NO₂⁻, czy niższe tlenki azotu.

Nasze ostatnie badania wyraźnie pokazują, że stabilizowane koordynacyjnie centra katalityczne żelaza, np. porfiryny typu hemowego lub fazy fosforu żelaza, FeP, Fe₂P, czy Fe₃P, działają jako skuteczne katalizatory nie tylko w redukcji CO₂ w środowisku umiarkowanie kwaśnym, ale także w tworzeniu NH₃ zarówno z azotu jak i azotanów w środowisku zasadowym i zbliżonym do obojętnego. Również szkielety metalo-organiczne (typu MOF) na bazie miedzi mają duże znaczenie jako układy elektrokatalityczne. Inną możliwością czynienia procesów elektroredukcji bardziej efektywnymi jest zastosowanie tlenków metali (np. WO₃) jako matryc aktywnych dla rozdzielonych centrów miedziowych czy żelazowych. Przykłady powyższych układów katalitycznych będą przedstawione, opisane i krytycznie ocenione w trakcie wystąpienia.

**Woltamperometryczne enancjosensory
do detekcji optycznie czynnych leków**

Agata Kowalczyk,¹ Sławomir Sęk,¹ Piotr F. J. Lipiński,² Robert Kawęcki,³
Jan Cz. Dobrowolski,⁴ Anna M. Nowicka¹

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

²*Zakład Neuropeptydów, Instytut Medycyny Doświadczalnej i Klinicznej im. Mirosława Mossakowskiego
Polskiej Akademii Nauk, ul. Pawińskiego 5, 02-106 Warszawa*

³*Instytut Nauk Chemicznych, Uniwersytet w Siedlcach, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce*

⁴*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa*

anowicka@chem.uw.edu.pl

Powszechnie do analizy optycznie czynnych farmaceutyków stosuje się techniki wykorzystujące chromatografię. Ta procedura jest czasochłonna, kosztowna i bardzo często wymaga wstępnego przygotowania próbek. Dlatego w ostatnich latach obserwuje się intensyfikację działań polegających na poszukiwaniu nowych metod analizy chiralnej bez konieczności rozdzielania enancjomerów. Nowym trendem w oznaczaniu związków chiralnych są techniki woltamperometryczne. Jednak w wielu przypadkach ich ograniczeniami są czułość i brak możliwości do jednoznacznej identyfikacji enancjomerów. Wynika to głównie z faktu nakładania się sygnałów prądowych pochodzących od poszczególnych enancjomerów lub z braku elektroaktywności oznaczanego związku optycznie czynnego. Udowodniliśmy, że stosując osiowo chiralny receptor w postaci pochodnej naftalenodiimidu (BIN-NDI) można szybko i tanio oznaczyć poszczególne enancjomery takich leków jak talidomid czy atenolol na bardzo niskim poziomie bez konieczności ich rozdzielania. Dodatkowo, taki układ pomiarowy umożliwia oznaczanie nieelektroaktywnych chiralnych analitów z uwagi na elektroaktywność receptora BIN-NDI. Skonstruowany czujnik sprawdzono wobec próbek osocza, gdzie oznaczano woltamperometrycznie elektroaktywny β -bloker atenolol (ATN) oraz woltamperometrycznie nieaktywny talidomid (TD). Atenolol stosowany jest w leczeniu nadciśnienia tętniczego i zaburzeń sercowo-naczyniowych i jest produkowany w postaci racemicznej, jednak tylko jego (S)-enancjomer wykazuje selektywną aktywność blokującą β_1 . Natomiast talidomid jest lekiem immunomodulującym wykorzystywanym obecnie głównie w terapii szpiczaka mnogiego. (R)-Enancjomer talidomidu ma działanie lecznicze, zaś (S)-enancjomer jest silnym teratogenem działającym na DNA płodu oraz wykazującym działanie hamujące angiogenezę. Przeprowadzone badania jednoznacznie potwierdziły wysokie powinowactwo chiralnego selektora (BIN-NDI) wyłącznie do chiralnego analitu o przeciwnej konfiguracji. Uzyskane parametry analityczne enncjosensorów pozwalają na oznaczanie dyskretnych zmian analitu w próbkach klinicznych. Opracowana procedura analityczna może być z powodzeniem wykorzystana do oznaczania innych związków chiralnych. Otwiera to okno na nowe możliwości związane z bioanalizą i farmaceutyką

O elektrochemii (nie)stosowanej i nie tylko

Michał Krajewski,¹ Bartosz Hamankiewicz,¹ Dominika Buchberger,^{1,2} Monika Michalska,³
Maciej Ratyński,¹ Oskar Grabowski,¹ Marta Chmielniak,¹ Magdalena Winkowska-Struzik,¹
Maciej Boczar,¹ Hermes Llaín-Jiménez,¹ Krzysztof Korona,² Jacek Jasiński,⁴ Maria Kamińska,²
Ludwika Lipińska,³ Andrzej Czerwiński¹

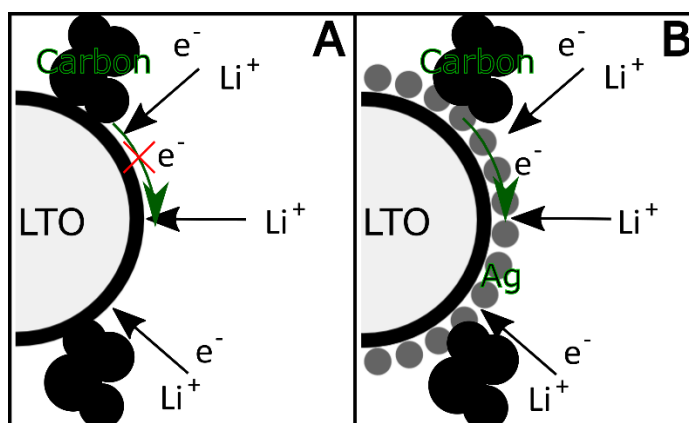
¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1, 02-093 Warszawa

²Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki, Pasteura 5, 02-093 Warszawa

³Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

⁴Conn Center for Renewable Energy Research, University of Louisville, KY 40292 Louisville, USA

W toku akademickiego nauczania chemii dużo uwagi poświęca się zagadnieniom elektrochemicznym, pod względem zarówno badania podstawowych zależności rządzących procesami chemicznymi, jak i zastosowań bardziej praktycznych, występujących przy analizie ilościowej czy jakościowej próbek. Problemy te skupiają się jednakże na dość prostych, z elektrochemicznego punktu widzenia, układach, gdy zarówno elektroda jak i elektrolit są dobrze poznane i zdefiniowane lub gdy zachodzące procesy są badane w warunkach równowagi dynamicznej. Co się jednak stanie, jak wyjdziemy poza utarte ramy studenckiej elektrochemii i nasze rozważania troszkę skomplikujemy?



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie mechanizmu transportu ładunków podczas reakcji redukcji niemodyfikowanego (A) oraz modyfikowanego powierzchniowo (B) tlenku litowo-tytanowego. [1]

Podczas wystąpienia przedstawione zostaną niektóre problemy, które napotykają elektrochemicy podczas badań nad układami nieco bardziej złożonymi, ze szczególnym uwzględnieniem prężnie rozwijającej się tematyki magazynowania energii na bazie ogniw litowo- i sodowo-jonowych.

Podziękowanie: Przedstawione rezultaty badań są wynikiem realizacji projektu pt. „Wysokonapięciowe baterie sodowo-jonowe na bazie elektrod z eksfoliowanego grafitu” finansowanego przez NCN w ramach umowy nr 2021/43/D/ST5/01220.

1. M. Krajewski, B. Hamankiewicz, A. Czerwinski, *Electrochim. Acta* 2016, 219, 277-283

Zastosowanie technik woltamperometrycznych w detekcji wirusów. Czujnik do wykrywania i oznaczania wirusa SARS-CoV 2 w próbkach klinicznych

Agata Kowalczyk¹, Artur Kasprzak², Edyta Podsiadły³, Urszula Demkow⁴, Anna M. Nowicka¹

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 1, 02-093 Warszawa

²Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Nowakowskiego 3, 00-664 Warszawa

³Zakład Mikrobiologii Farmaceutycznej i Bioanalizy, Wydział Farmaceutyczny, Warszawski Uniwersytet Medyczny, Banacha 1B, 02-097 Warszawa

⁵Zakład Diagnostyki Laboratoryjnej i Immunologii Klinicznej Wieku Rozwojowego Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, Zwirki i Wigury 63A, 02-091 Warszawa

Szybka i jednoznaczna detekcja wirusów jest obecnie jednym z największych wyzwań analityków. W każdej pandemii kluczowe znaczenie ma przetestowanie jak największej liczby osób i śledzenie liczby nowych przypadków infekcji. Dlatego też istnieje zapotrzebowanie na nowatorskie, szybkie i jednoznaczne metody testowania. Na rynku istnieje wiele szybkich testów antygenowych, jednak ich czułość wciąż pozostawia wiele do życzenia. Czujniki woltamperometryczne są bardzo obiecującym rozwiązaniem pozwalającym na szybką i jednoznaczną detekcję różnego rodzaju biomarkerów a także wirusów, co w konsekwencji pozwala na podejmowanie szybkich decyzji o wdrożeniu odpowiedniej ścieżki terapeutycznej. Techniki woltamperometryczne charakteryzują się wysoką czułością, niskim kosztem oraz relatywnie krótkim czasem analizy. Niewątpliwą zaletą czujników z woltamperometryczną detekcją jest fakt, że w większości przypadków pozwalają one na wyeliminowanie żmudnego i czasochłonnego etapu przygotowania próbki, tym samym na obniżenie kosztów analizy przy zachowaniu wysokiej czułości i szerokiego zakresu odpowiedzi. Ponadto, w przeciwieństwie do np. analizy PCR, stosowanie tego typu czujników w analizie biomarkerów nie wymaga obecności wykwalifikowanego personelu, a postęp technologiczny umożliwia miniaturyzację woltamperometrycznego systemu pomiarowego, co pozwala na stworzenie przenośnych narzędzi analitycznych zapewniającą wyższą przepustowość i krótszy czas analizy.

Zasada działania zaproponowanego woltamperometrycznego immunoczujujnika typu *sandwich* do szybkiego i ultraczułego wykrywania wirusa SARS-CoV-2 opierała się na specyficznym rozpoznaniu antygen (białko S wirusa SARS CoV-2) --- przeciwciała swoiste względem białka S wirusa SARS CoV-2. Źródłem sygnału woltametrycznego był próbnik redoks, którym wyznakowano przeciwciała, które zostało wprowadzone do czujnika dopiero po etapie rozpoznaniu wirusa. Zarówno moment wprowadzenia źródła sygnału woltamperometrycznego jak i kowalencyjne związanie próbniaka redoks z przeciwciałem pozwoliły na zminimalizowanie prawdopodobieństwa uzyskania wyników fałszywie ujemnych/dodatnich. Zaproponowany, łatwy w obsłudze immunoczujujnik charakteryzował się szerokim zakresem analitycznym i niską granicą oznaczalności i wykrywalności. Użyteczność zaprojektowanego urządzenia została również potwierdzona przez wykrycie SARS-CoV-2 w próbkach klinicznych. Proponowany czujnik został zaprojektowany w taki sposób, że można go łatwo zaadoptować do wykrywania innych białek (wirusów) dzięki czemu może być alternatywnym podejściem do wykrywania wirusów, które może uzupełnić lub nawet zastąpić istniejące metody.

Woltametryczne oznaczanie galantaminy z wykorzystaniem drukowanego czujnika z elektrodą diamentową domieszkowaną borem

Olha Dushna^{1,2}, Liliya Dubenska², Krystyna Panas², Andrzej Gawor¹,
Marian Vojs³, Ewa Bulska¹

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa

²Uniwersytet Narodowy im. Iwana Franki we Lwowie, Wydział Chemii,
ul. Kyryla i Metodego 6, 79005 Lwów, Ukraina

³Słowacki Uniwersytet Techniczny w Bratysławie,
Wydział Elektrotechniki i Informatyki, Instytut Elektroniki i Fotoniki,
ul. Ilkovičova 3, 812 19 Bratysława, Słowacja

o.dushna@uw.edu.pl

Elektrody drukowane stanowią nowoczesną, niskokosztową i wszechstronną alternatywę dla klasycznych elektrod stałych w technikach woltamperometrycznych. Dzięki prostocie, selektywności oraz możliwości szybkiej analizy *in situ*, znajdują szerokie zastosowanie w diagnostyce klinicznej, monitoringu środowiska i przemyśle spożywczym. Coraz większym zainteresowaniem cieszą się czujniki oparte na elektrodach diamentowych domieszkowanych borem (BDDE), umożliwiające oznaczanie śladowych ilości związków organicznych w złożonych matrycach, takich jak leki, płyny biologiczne czy żywność. Szczególną grupą związków oznaczanych za pomocą BDDE są alkaloidy – naturalne substancje o szerokim spektrum działania farmakologicznego. Jednym z nich jest galantamina, roślinny alkaloid stosowany w leczeniu choroby Alzheimer'a. Pomimo wysokiego profilu bezpieczeństwa, może ona powodować działania niepożądane, co uzasadnia potrzebę jej oznaczania w preparatach farmaceutycznych oraz płynach ustrojowych.

Celem pracy było zastosowanie czujnika drukowanego z elektrodą BDDE do woltamperometrycznego oznaczania galantaminy jako nowoczesnego i czułego narzędzia analitycznego w chemii medycznej i toksykologicznej. Galantamina ulegała utlenieniu na powierzchni BDDE, tworząc dwa piki dyfuzyjne przy potencjałach 0,92 V i 1,20 V (vs. Ag/AgCl) w buforze Brittona-Robinsona o pH 3,0. Wysokorozdzielcza spektrometria mas umożliwiła identyfikację produktów utleniania oraz zaproponowanie szczegółowego mechanizmu reakcji, obejmującego demetylację oraz utlenienie grupy hydroksylowej do ketonowej.

Opracowane metody woltamperometryczne wykazały następujące parametry analityczne: granica wykrywalności wyniosła 0,50 μM , a granica oznaczalności 1,48 μM , przy dwóch zakresach liniowości: (1,22 – 10) μM i (10 – 200) μM . Techniki amperometryczne i chronoamperometryczne umożliwiły dodatkowo szybką identyfikację galantaminy przy minimalnym stężeniu wykrywalnym 1,08 μM . Proponowane podejście analityczne jest szybkie, proste, tanie i skuteczne w porównaniu do tradycyjnych metod oznaczania tej substancji. Zastosowane techniki wpisują się w założenia Zielonej i Białej Chemii Analitycznej, podkreślając ich niską szkodliwość dla środowiska oraz efektywne wykorzystanie zasobów. Dodatkową zaletą jest możliwość miniaturyzacji czujników bez utraty właściwości analitycznych. Opracowana metoda stanowi obiecującą, przyjazną środowisku alternatywę dla klasycznych technik oznaczania galantaminy, z potencjałem zastosowania w diagnostyce medycznej, farmakologii i chemii biomedycznej.

[1] O. Dushna, L. Dubenska, et al., Sensitive and eco-friendly voltammetric detection of galantamine using a screen-printed sensor with a functional boron-doped diamond electrode, *Talanta* 284 (2025) 127260.

Elektrochemiczne sensory jonoselektywne otrzymywane metodą rysunku / druku 3D

Katarzyna Węgrzyn, Justyna Kalisz, Agata Michalska, Krzysztof Maksymiuk

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1, 02-093 Warszawa

kgrzejszczyk@chem.uw.edu.pl

Zaproponowano nowe rozwiązania dotyczące wykorzystania druku / rysunku 3D do wytwarzania potencjometrycznych sensorów jonoselektywnych oraz kompletnych ogniw / zespołów ogniw. Celem przeprowadzonych badań było uproszczenie konstrukcji układów analitycznych, uzyskanie jednorazowych sensorów oraz poprawa parametrów analitycznych, przede wszystkim zwiększenie czułości.

Do przygotowania podłoży elektrod jonoselektywnych zastosowano termoplastyczne filamenty polilaktydowe (PLA) i sadzę węglową jako kontakt elektryczny, wykorzystując rysowanie / druk 3D w celu otrzymania powtarzalnych planarnych struktur, z możliwością miniaturyzacji. Z punktu widzenia konstrukcji układów zaproponowano dwa podejścia. Pierwsze z nich polegało na wykorzystaniu PLA z sadzą węglową jako materiału do tworzenia podłoży elektrod jonoselektywnych o dowolnym kształcie za pomocą długopisu 3D. Następnie tak przygotowaną elektrodę pokrywano klasyczną plastyczną membraną jonoselektywną zawierającą plastyfikowany polichlorek winylu, co prowadziło do powstania struktury o dużej powierzchni styku, typu „zip-lock”. Uzyskane w ten sposób elektrody jonoselektywne charakteryzowały się wysoką stabilnością potencjału - odchylenie standardowe średniej wartości potencjału wynosiło $\pm 1,5$ mV ($n = 6$) w ciągu 5 dni.

Drugie podejście dotyczyło wytwarzania metodą druku 3D kompletnych zespołów ogniw połączonych szeregowo (baterii potencjometrycznych) w układzie bipolarnym, każde ogniwo zawierało elektrodę jonoselektywną (ISE) z membraną plastyczną oraz elektrodę odniesienia (Ag/AgCl). Pomiar potencjometryczny z wykorzystaniem modelowych elektrod czułych na jony potasu wykazały, że nachylenie zależności napięcia od logarytmu aktywności jonów potasu odpowiada wartości nernstowskiej pomnożonej przez liczbę elektrod, co wpływa na znaczące zwiększenie czułości bez pogorszenia selektywności. Dzięki temu uzyskano też liniową zależność mierzonego napięcia od stężenia jonów potasu w zakresie fizjologicznym, z błędem oznaczenia stężenia poniżej 1%.

Proponowane rozwiązania otwierają nowe możliwości dotyczące rozwoju przenośnych, ekologicznych i tanich czujników chemicznych. Zastosowanie druku 3D nie tylko upraszcza przygotowanie, ale również umożliwia dostosowanie układów pomiarowych do konkretnych zastosowań - od diagnostyki medycznej po monitoring środowiskowy.

1. J. Kalisz, K. Węgrzyn, K. Maksymiuk, A. Michalska, 3D-Drawn Supports for Ion-Selective Electrodes, *Anal Chem*, 2022, 3436-3440
2. K. Węgrzyn, J. Kalisz, A. Michalska, K. Maksymiuk, Potentiometric bipolar batteries for ion sensing. 3D printed comb sensors, 2025, (w przygotowaniu)

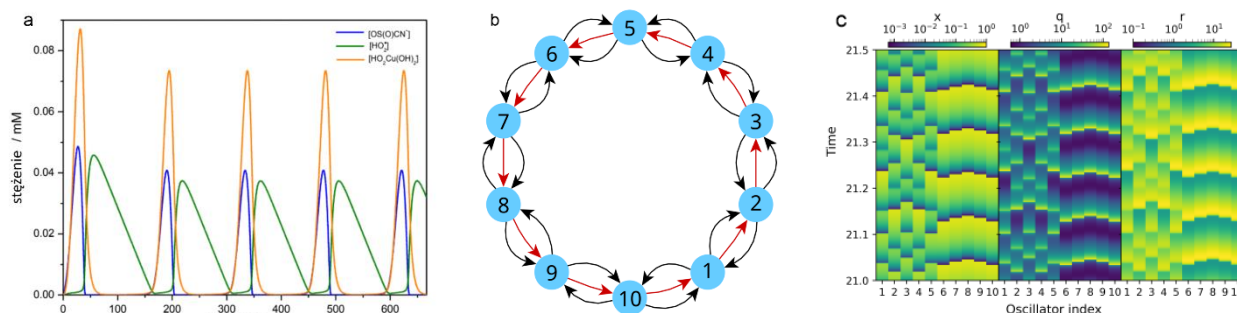
Ku modelowym strukturom chimerycznym w układzie sprzężonych elektrochemicznych układów dynamicznych

Maria Popławska, Marek Orlik

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii

morlik@chem.uw.edu.pl

Chemiczne/elektrochemiczne układy dynamiczne, wykazujące spontaniczne oscylacyjne zmiany stanu, stanowią szczególną klasę systemów ujawniających mechanizmy dynamicznej samoorganizacji w układach nierównowagowych - zarówno pojedynczych, jak i połączonych w sieci (sprzężonych). Dynamika takich sieci (np. układu nerwowego) może odbiegać od dynamiki pojedynczego podukładu (neuronu). Jednym z najbardziej zaskakujących odkryć, dokonanych na gruncie obliczeniowym w 2002 r. przez Kuramoto i Battogtokh [1], było wykazanie, iż układ identycznych sprzężonych układów dynamicznych może spontanicznie doznać złamania symetrii, polegającego na desynchronizacji dynamiki części z nich, z utworzeniem tzw. *stanów chimerycznych*. Początkowo uważane za obliczeniową ciekawostkę, chimery zaobserwowano następnie w różnych rzeczywistych układach nieożywionych oraz organizmach żywych, czyniąc tego typu stany przedmiotem trwających do dziś intensywnych badań teoretycznych i eksperymentalnych.



Rys. 1. (a) Oscylacje stężeń OS(O)CN⁻, HO₂[•] i HO₂Cu(OH)₂⁻ w modelu reakcji Orbána-Epsteina [2], (b) Cykliczny układ 10 sprzężonych dyfuzyjnie ($\leftrightarrow$) lub konwekcyjnie ($\rightarrow$) reaktorów [5, 6]; (c) przykładowa dynamika sprzężonych konwekcyjnie oscylatorów dla modelu Oregonatora [5, 6].

W naszych symulacjach badaliśmy tendencje do tworzenia stanów chimerycznych w cyklicznym układzie sprzężonych dyfuzyjnie lub konwekcyjnie 10 oscylatorów, w każdym z których przebiegała reakcja oscylacyjna, reprezentowana przez uproszczony [2] model kinetyczny katalizowanego jonami Cu²⁺ utleniania jonów tiocyjanianowych przez nadutlenek wodoru (reakcja Orbána-Epsteina [3]). Oscylacyjna dynamika tej reakcji ma także unikatową charakterystykę potencjometryczną, z fazą zależną od materiału inertnej elektrody wskaźnikowej [4]. Porównawcze obliczenia zostały wykonane dla innych modeli homogenicznych reakcji oscylacyjnych: Oregonatora i Autocalatora. Przejściowe, podobne chimerycznym stany zostały zaobserwowane dla reakcji Orbána-Epsteina w warunkach sprzężenia dyfuzyjnego oraz dla Oregonatora w sprzężeniu konwekcyjnym [5, 6]. Wyniki te otwierają możliwość dalszych poszukiwań zachowań chimerycznych, z uwzględnieniem różnych wariantów realizacji sprzężeń elektrochemicznych między oscylatorami Orbána-Epsteina i z perspektywą ich eksperymentalnej weryfikacji.

1. Y Kuramoto, D Battogtokh, Nonlinear Phenom Complex Systems 2002, 5.4, 380
2. M. Jędrusiak M., A. Wiśniewski, M. Orlik, Int. J. Chem. Kin. 2015, 47, 795
3. M. Orbán, J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 6393
4. A. Wiśniewski, K. Pekala, M. Orlik, J. Phys. Chem. A, 114, 183
5. M. Popławska, Praca licencjacka, Wydział Chemii UW, 2024.
6. M. Popławska, M. Orlik, J. Solid State Electrochem. 2025; <https://doi.org/10.1007/s10008-025-06358-2>

Wpływ rodzaju prekursora palladu i warunków reakcji redukcji na właściwości elektrochemiczne stopu wodorochłonnego typu AB₅ dekorowanego nanocząstkami palladu

Dorota Monikowska, Katarzyna Hubkowska, Małgorzata Pająk,
Magdalena Winkowska-Struzik, Michał Krajewski, Andrzej Czerwiński

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

d.monikowska@uw.edu.pl

Współczesny rozwój technologii i rosnące zapotrzebowanie na zrównoważone źródła energii stawiają przed nami wyzwanie wyboru najbardziej efektywnych technologii jej magazynowania. Najpopularniejsze akumulatory, takie jak litowo-jonowe, kwasowo-ołowiowe czy nikłowo-metalowo-wodorkowe (Ni-MH), odgrywają kluczową rolę w różnych sektorach, od elektroniki użytkowej po motoryzację. Wśród nich akumulatory Ni-MH zasługują na szczególną uwagę ze względu na ich bezpieczeństwo, stabilność działania w szerokim zakresie temperatur oraz długą żywotność [1]. Podczas pracy ogniwa Ni-MH przebiega proces elektrochemicznej absorpcji/desorpcji wodoru do/z materiału anodowego, którym są stopy metali zdolnych do tworzenia wodorków. W celu poprawy odporności na korozję, zwiększenia pojemności czy poprawy kinetyki procesów ładowania/rozładowania materiał anodowy poddaje się modyfikacji poprzez np. zmianę składu, obróbkę powierzchni czy osadzanie nanocząstek palladu na powierzchni. Pallad działa katalitycznie poprawiając kinetykę procesu przeniesienia ładunku na powierzchni elektrody, zwiększając szybkość aktywacji zastosowanego stopu wodorochłonnego [2,3].

Celem zaprezentowanych badań jest poprawa właściwości stopu typu AB₅ dekorowanego nanocząstkami palladu (Pd-NPs) poprzez dobór odpowiedniego prekursora palladu oraz warunków reakcji redukcji. Zawartość palladu w przygotowanym materiale elektrodowym wynosi ok. 3,5% wag. W badaniach wykorzystano siedem soli palladu: PdCl₂, Pd(NO₃)₂·2H₂O, PdSO₄, (CF₃COO)₂Pd, (CH₃COO)₂Pd, Na₂PdCl₄ and Pd(acac)₂. Do otrzymania nanocząstek Pd na powierzchni zastosowano polioliową metodę redukcji wspomaganą mikrofalami. Aby określić wpływ różnych prekursorów na właściwości elektrochemiczne otrzymanego materiału wykonano badania woltamperometrii cyklicznej, chronoamperometrii i chronopotencjometrii w 6 M KOH_{aq}. Pomiar elektrochemiczne połączone z obrazowaniem SEM, analizą adsorpcji/desorpcji N₂, spektroskopią Ramana i XRD pozwoliły skorelować strukturę Pd-NPs z jej wpływem na właściwości elektrochemiczne materiałów elektrodowych. Trifluorooctan palladu(II) został wybrany jako najkorzystniejszy prekursor, którego zastosowanie spowodowało największy wzrost początkowego natężenia prądu podczas potencjostatycznego rozładowania, co wiąże się z poprawą kinetyki desorpcji wodoru. W zależności od zastosowanej soli palladu, otrzymano nanocząstki o różnej wielkości. Przeprowadzone badania wskazują, że najlepsze właściwości sorpcyjne wykazują materiały zawierające najmniejsze Pd-NPs, czyli o największej powierzchni właściwej. Dodatkowe przygotowanie powierzchni AB₅ przed modyfikacją palladem również poprawia właściwości elektrochemiczne badanego materiału.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu nr 2021/41/B/ST5/04047.

1. M.A. Zelinsky, J.M. Koch, K.H. Young, Batteries 4 (2018).
2. K. Hubkowska, M. Soszko, M. Krajewski, A. Czerwiński, Electrochem. Commun. 100 (2019).
3. D. Barsellini, A. Visintin, W.E. Triaca, M.P. Soriaga, J. Power Sources 124 (2003).

Badanie wpływu imidazoliowych cieczy jonowych na proces elektrosorpcji wodoru w stopie AB₅: w poszukiwaniu nowych elektrolitów do baterii wodorkowych

Małgorzata Pająk^a, Dorota Monikowska^a, Katarzyna Hubkowska^a, Kacper Tokarek^b, Jarosław Wojciechowski^b, Filip Walkiewicz^c, Marek Baraniak^b, Grzegorz Lota^{b,d}, Andrzej Czerwiński^a

^aUniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1, 02-093 Warszawa

^bPolitechnika Poznańska, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Berdychowo 4, 60-965 Poznań

^cPolitechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Berdychowo 4, 60-965 Poznań

^dSieć Badawcza Łukasiewicz, Instytut Metali Nieżelaznych, Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw,
Forteczna 12, 61-362 Poznań

mpajak@chem.uw.edu.pl

Baterie niklowo-metalowo-wodorkowe (Ni-MH) zyskały popularność w ciągu ostatnich dziesięcioleci ze względu na dobrą żywotność cykliczną oraz bezpieczeństwo użytkowania. Jednakże ze względu na zastosowanie stężonego wodnego roztworu KOH jako elektrolitu, materiały elektrodowe narażone są na procesy korozyjne, co pogarsza parametry ich pracy. Aby przeciwdziałać procesom degradacji, zaproponowano dodatek cieczy jonowych (ILs) do standardowego elektrolitu wodnego, co może skutkować poprawą właściwości antykorozyjnych [1, 2]. Jednak istotną wadą ILs jest ich stosunkowo duża lepkość, a co za tym idzie niska przewodność. W celu wyeliminowania tego problemu zastosowano niewielkie dodatki ILs (0,01 – 1% wag.).

Pomiary elektrochemiczne przeprowadzono w 6 M KOH z dodatkami trifluorometanosulfonianu 1-metylo-imidazoliowego ([HMIM][TFO]) oraz trifluorometanosulfonianu 1-etylo-imidazoliowego ([HEIM][TFO]) w atmosferze gazu obojętnego (Ar) przy użyciu układu trójelektrodowego. Elektroda pracującą była cienkowarstwowa elektroda przygotowana ze stopu AB₅ bądź AB₅ modyfikowanego powierzchniowo nanocząstkami palladu (AB₅-PdNPs). Jako elektrodę referencyjną zastosowano Hg/HgO/6 M KOH, a elektrodą pomocniczą była blaszka złota. Do wykonania pomiarów elektrochemicznych wykorzystano techniki woltamperometrii cyklicznej (CV), chronoamperometrii (CA), chronopotencjometrii (CP) oraz polaryzacji potencjodynamicznej (PP). Pojemność wodorową wyznaczono metodą CP. Pomiary porównawcze trzydziestu cykli ładowania i rozładowania metodą CP wykazały, że w przypadku mieszanin 6 M KOH z [HMIM][TFO] oraz [HEIM][TFO] najbardziej korzystny okazał się dodatek IL na poziomie 0,01% wagowych. Przy tak niewielkim dodatku zaobserwowano poprawę cykliczności badanego półogniwa oraz nieznaczny spadek pojemności materiału elektrodowego w porównaniu do pomiarów przeprowadzanych w standardowym elektrolicie wodnym. Uzyskane wyniki pokazują, że mieszaniny 6 M KOH z ILs mają obiecujące właściwości fizykochemiczne i elektrochemiczne do wykorzystania ich jako elektrolity w bateriach wodorkowych.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki, nr. grantu 2021/41/B/ST5/04047.

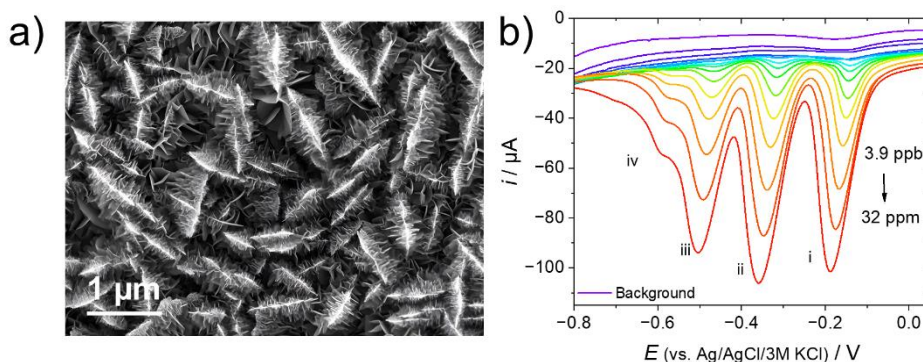
1. M. Pająk et al. Energy Convers. Manag.: X 2023, 20, 100500
2. K. Tokarek et al. Electrochimica Acta 2025, 530, 146431

**Zastosowanie nanościian węglowych domieszkowanych borem
do monitorowania związków nitroaromatycznych w środowisku**Anna Dettlaff^a, Małgorzata Szopińska^a, Piotr Prasula^b, Michał Sobaszek^a, Robert Bogdanowicz^a^aPolitechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233, Gdańsk^bWojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, ul. Wyszyńskiego 7, 05-220 Zielonka

anna.dettlaff@pg.edu.pl

Związki nitroaromatyczne (NA), takie jak 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) oraz 2,4,6-trinitrofenylo-*N*-metylonitroamina (TET), to powszechnie stosowane materiały wybuchowe, które charakteryzują się wysoką toksycznością i potencjalnymi właściwościami rakotwórczymi. Do środowiska przedostają się nie tylko w wyniku działań zbrojnych, lecz także w efekcie działalności przemysłowej. Z uwagi na ich szkodliwość i możliwość oddziaływania na organizmy żywe, zasadnym jest prowadzenie skutecznego monitoringu obecności tych związków w środowisku.

W niniejszej pracy przedstawiono materiał elektrodowy do elektrochemicznego czujnika, który może znaleźć zastosowanie w monitoringu ekosystemów wodnych. Nasze badania prezentują skuteczną metodę szybkiego elektrochemicznego wykrywania tetrylu, TNT oraz ich pochodnych z wykorzystaniem porowatej elektrody węglowej, bogatej w węgiel o hybrydyzacji sp^2 , o strukturze rozgałęzionych nanościian węglowych (D:CNW) [1]. Elektrody te zostały użyte do identyfikacji różnych związków nitroaromatycznych zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i w rzeczywistych próbkach środowiskowych. Nasze badania wykazały, że materiał elektrodowy D:CNW charakteryzuje się wysoką czułością wobec TET na poziomie $153,0 \mu A cm^{-2} ppm^{-1}$ oraz granicą wykrywalności równą 59,2 nM, wysoką przewodnością, długoterminową stabilnością w środowisku wodnym oraz dużym potencjałem do skutecznego i ekonomicznego wykrywania materiałów wybuchowych metodami elektrochemicznymi. Ma to szczególne znaczenie w zastosowaniach związanych z monitoringiem środowiskowym i przemysłowym.



Rys. 1. a) Zdjęcie struktury D:CNW uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, b) wyniki elektrochemicznego wykrywania TET na elektrodach D:CNW.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane z Norweskiego Mechanizmu Finansowego 2014-2021 poprzez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach konkursu SMALL GRANT SCHEME [NOR/SGS/NITROsens/0011/2020-00].

1. A. Dettlaff, J. Chem. Eng. 2024, 493, 152620

Spektroelektrochemia w bliskiej podczerwieni (NIR) półprzewodników organicznych o małej przerwie energetycznej

Przemysław Ledwoń¹, Ammara Aslam¹, Mieczysław Łapkowski^{1,2}

¹Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, 44-100 Gliwice, Strzody 9, Polska

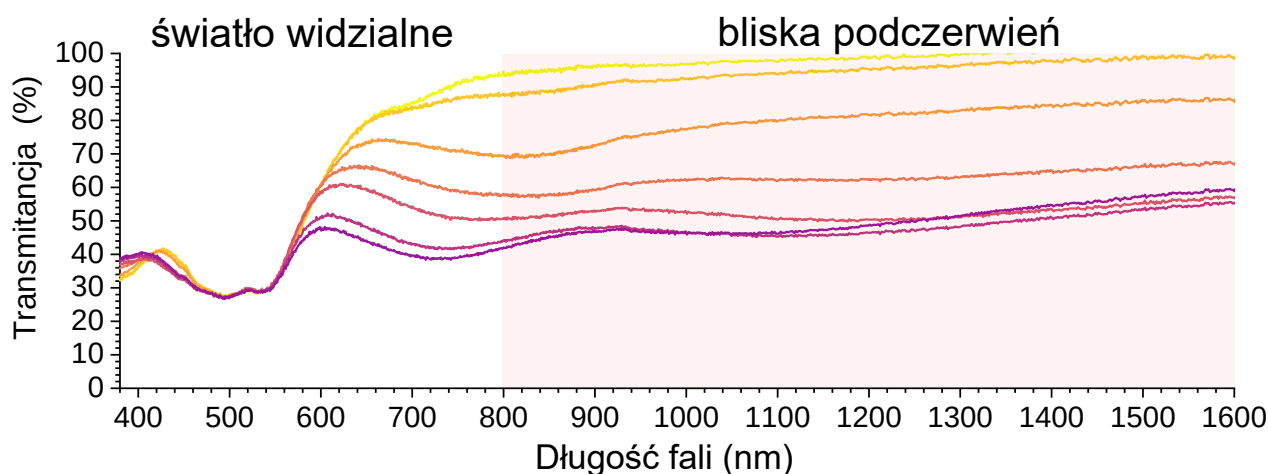
²Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej, Politechnika Śląska, 44-100 Gliwice, Konarskiego 22B, Polska

Typowe zjawisko elektrochromizmu kojarzy się głównie ze zmianami pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego w zakresie światła widzialnego, zachodzącymi pod wpływem przyłożonego bodźca elektrycznego. Zmiany te są widoczne gołym okiem, na przykład jako przejście pomiędzy stanem przezroczystym a zabarwionym.

Drugim typem zjawisk elektrochromowych jest zmiana pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR). Zjawisko to znajduje zastosowanie w filtrach optycznych o kontrolowanej transmisji promieniowania NIR oraz w oknach termoelektrochromowych. Główną techniką wykorzystywaną w tym obszarze jest spektroelektrochemia UV-VIS-NIR, umożliwiającą jednoczesne monitorowanie zmian właściwości optycznych i elektrochemicznych materiałów.

W kontekście zastosowań elektrochromowych szczególną uwagę zwraca się na polimery przewodzące o strukturze donorowo-akceptorowej. Taka architektura umożliwia kontrolę absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w zależności od stopnia domieszkowania. Kluczowe cechy tych materiałów to: wysoki kontrast optyczny, stabilność podczas wielokrotnego przełączania stanów redoks oraz możliwość precyzyjnego, odwracalnego sterowania elektrochemicznego.

W naszych badaniach skoncentrowaliśmy się na elektrochemicznym domieszkowaniu półprzewodników organicznych opartych na pochodnych diimidów aromatycznych oraz heterocyklicznych związkach aromatycznych z grupy azyn i azoli.



Rys. 1. Widma UV-VIS-NIR zarejestrowane podczas pomiarów spektroelektrochemicznych polimeru P1 naniesionego na elektrodę ITO

Podziękowanie: Wsparcie finansowe zapewniło Narodowe Centrum Nauki - Projekt Numer 2021/41/B/ST5/03221.

**Bandgap Engineering for Enhanced NIR Electrochromism
in Donor–Acceptor Quinoxaline–Bithiophene Polymers**Ammara Aslam^{1,2}, Przemysław Ledwoń¹¹*Department of Physical Chemistry and Polymer Technology, Faculty of Chemistry,
Silesian University of Technology, 44-100 Gliwice, Strzody 9, Poland*²*PhD School, Silesian University of Technology, 2a Akademicka str., 44-100 Gliwice, Poland**Ammara.Aslam@polsl.pl*

Conjugated polymers incorporating donor–acceptor (D–A) structures have emerged as promising materials for high-performance electrochromic devices due to their tunable optical bandgaps, broad color range, and excellent redox behavior. In this work, we present the design of a series of D–A polymers based on quinoxaline acceptor units and bithiophene donors, aimed at achieving narrow bandgaps for enhanced electrochromic activity in the near-infrared (NIR) region. The molecular design enables precise modulation of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) levels, directly impacting the polymers' optical transitions and redox behavior.

Spectroelectrochemical analysis confirms the reversible switching between neutral and oxidized states, with strong absorption differences in the NIR region. These shifts are attributed to the formation of polarons and bipolarons during electrochemical doping, resulting in a quinoidal distortion along the polymer backbone. The polymers exhibit excellent optical contrast and fast switching speeds. These results highlight the importance of structural engineering in D–A systems for achieving efficient, NIR-active electrochromic materials suitable for applications such as optical filters and smart windows.

Keywords: Electrochromic, Electron acceptor, Conjugated polymer, Donor-acceptor, Bandgap and Electrochromic device

Acknowledgement: A. Aslam gratefully acknowledges the support from the BKM Grant for Young Scientists No. 04/040/BKM25/0315. P. Ledwon gratefully acknowledges the support from the Excellence Initiative – Research University programme implemented at the Silesian University of Technology, year 2025 No. 04/040/SDU/10-21-06.



Elektrochemiczna redukcja indygo w środowisku aprotycznym

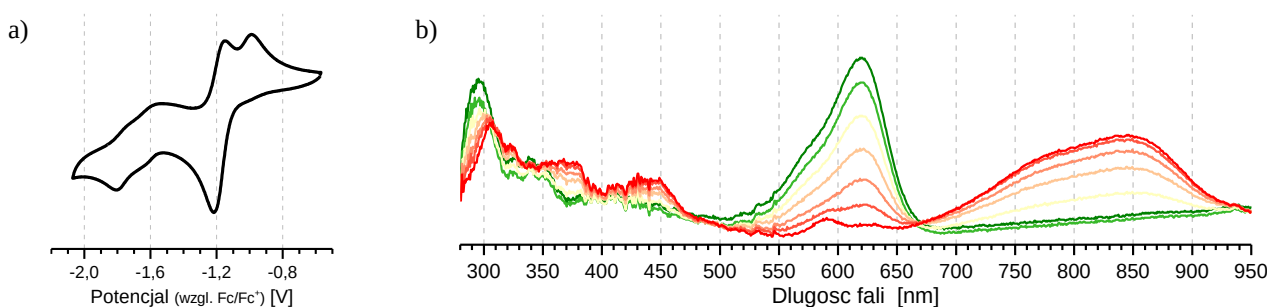
Wojciech Domagała, Szymon Brzoza, Piotr Jessa, Mieczysław Łapkowski

Politechnika Śląska, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, ul. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice

wojciech.domagala@polsl.pl

Indygo, klasyczny barwnik o unikalnej π -sprężonej strukturze, zyskuje nowe znaczenie jako obiekt badań podstawowych nad reakcjami redoks tej klasy n-domieszkowalnych związków półprzewodnikowych. W roztworach protycznych, zwłaszcza wodnych, redukcja indygo przebiega zasadniczo jako odwracalny proces dwuelektronowy z udziałem protonów (przemiany indygo/leuko- i indygo/dehydro-), często kontrolowany adsorpcją z roztworu lub zachodzący w stanie stałym [1]. W środowiskach aprotycznych (np. pirydyna, DMSO, DMF) mechanizm zmienia się zasadniczo, obejmując sekwencję jednoelektronowych etapów prowadzących do kolejnych form anionowych, co ujawniają klasyczne i współczesne badania elektrochemiczne [2]. Liczne modyfikacje strukturalne (np. alkilowanie, halogenowanie, pochodne tioindygo) poszerzają spektrum właściwości, zachowując jednak charakterystyczne potencjały redoks indygo. Cenne informacje mechanistyczne dostarczają techniki in situ – zwłaszcza spektroelektrochemia UV-Vis, ujawniająca widma pośrednich form zredukowanych indygo i wpływ środowiska protycznego na ich stabilność [3]. Zebrane wyniki prezentują indygo jako modelowy układ do badań związków między strukturą, przemianami redoks i transportem ładunku, istotnymi dla rozwoju materiałów organicznych. Ważnym obiektem zainteresowania są tu polimery wąskopasmowe (low-bandgap), dla który indygo stanowi z jednej strony układ modelowy lokalnych oddziaływań typu π - π , jak też i perspektywiczną jednostkę powtarzalną, szczególnie w kontekście zastosowań optoelektronicznych tej klasy polimerów.

Niniejszym doniesieniem przedstawiamy wyniki badań elektrochemicznych cząsteczki indygo w roztworze DMSO, przeprowadzone w środowisku aprotycznym i anaerobowym, z zamiarem wypełnienia luki literaturowej na tym polu. Elektrochemiczna redukcja indygo w tych warunkach ujawniła zdecydowanie bardziej złożony przebieg, zależny od tożsamości chemicznej elektrolitu podstawowego oraz warunków potencjodynamicznej polaryzacji elektrodowej. Obserwacja procesów redukcji / reutlenia indygo techniką spektroelektrochemii UV-Vis-NIR umożliwiła sformułowanie hipotez dotyczących mechanizmu reakcji redoks indygo w tym inertnym środowisku.



Rys. 1. a) Cykliczny voltamperogram roztworu indygo w bezwodnym, odtlenionym DMSO, b) Widma absorpcyjne roztworu indygo w bezwodnym, odtlenionym DMSO, stopniowo polaryzowanym potencjałem od -0.5 V do -1.5 V.

Podziękowanie: Badania współfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programu OPUS-21, projekt nr 2021/41/B/ST5/03221.

1. Š. Komorsky-Lovrić, J. Electroanal. Chem. 2000, 482, 222.
2. A. M. Bond, F. Marken, E. Hill, R. G. Compton, H. Hügel, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1997, 1735.
3. J.-B. He, G.-H. Ma, J.-C. Chen, Y. Yao, Y. Wang, Electrochim. Acta 2010, 55, 4845.

Elektrochemiczne defluorowanie leków zawierających fluor

Olha Dushna, Andrzej Gawor, Renata Bilewicz, Ewa Bulska

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa*

o.dushna@uw.edu.pl

Fluoroorganiczne związki chemiczne odgrywają istotną rolę w nowoczesnej farmakoterapii, chemii rolniczej oraz wielu gałęziach przemysłu, co przekłada się na dynamiczny rozwój sektora fluorochemicznego. Szacuje się, że około 20% dostępnych na rynku leków zawiera atom fluoru. Wprowadzenie fluoru (F^-) lub grup difluorometylowych ($-CF_2$) czy trifluorometylowych ($-CF_3$) znacząco wpływa na właściwości farmakokinetyczne i farmakodynamiczne cząsteczek. Podstawienie atomu wodoru lub grupy hydroksylowej przez fluor lub jego pochodne prowadzi do zwiększenia trwałości chemicznej, lipofilowości oraz biodostępności substancji czynnej, co sprzyja efektywniejszemu transportowi przez błony biologiczne i silniejszemu wiązaniu z miejscami docelowymi. Pomimo licznych zalet farmaceutycznych, szerokie zastosowanie związków fluoroorganicznych generuje istotne zagrożenia środowiskowe. Związki te charakteryzują się wyjątkową trwałością termodynamiczną oraz wysoką odpornością na degradację biologiczną i chemiczną, co wynika z obecności silnych wiązań węgiel-fluor (C-F). W konsekwencji, związki fluorowane wykazują zdolność do bioakumulacji i mogą wykazywać toksyczność wobec organizmów wodnych, prowadząc do ich długotrwałego utrzymywania się w środowiskach wodnych, glebowych oraz w tkankach organizmów żywych.

Celem naszej pracy było opracowanie skutecznej i selektywnej metody elektrochemicznego usuwania fluoru z wybranych leków: lewofloksacyny, ciprofloksacyny oraz ripasudilu. Z uwagi na ich dużą trwałość chemiczną, substancje te są trudne do rozkładu metodami naturalnymi i stanowią istotne źródło zanieczyszczeń ekosystemów wodnych. W badaniach zastosowano elektrodę z węgla szklanego jako elektrodę roboczą, prowadząc elektrolizę w buforze fosforanowym o pH 7, przy potencjale zbliżonym do wydzielania wodoru. Wydzielający się wodór zapobiegał pasywacji elektrody przez produkty redukcji, co umożliwiało ciągłość procesu. Optymalizacja parametrów pozwoliła na efektywne rozerwanie wiązań C-F w czasie 6–7 godzin elektrolizy. Uwalnianie jonów fluorkowych do roztworu monitorowano za pomocą elektrody jonoselektywnej, a końcowe produkty identyfikowano techniką wysokorozdzielczej spektrometrii mas.

Wyniki wskazują na wysoką selektywność opracowanej metody – dla każdego analizowanego leku uzyskano jeden dominujący produkt defluoryzacji. Cecha ta wyraźnie odróżnia ją od nieselektywnych procesów degradacyjnych, które zazwyczaj prowadzą do powstawania złożonych mieszanin produktów. Opracowana technika elektrochemicznej defluoryzacji, wspomagana generacją wodoru, stanowi nowoczesne, wydajne i przyjazne dla środowiska narzędzie do usuwania fluoroorganicznych zanieczyszczeń.

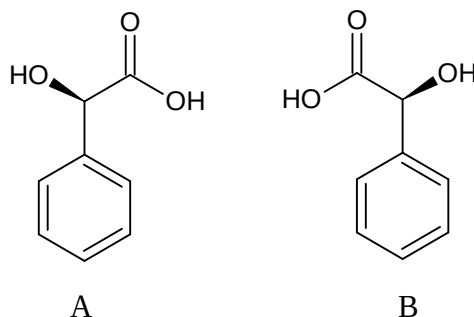
Woltamperometryczne oznaczanie kwasu migdałowego w preparatach kosmetycznych

Magdalena Jakubczyk, Klaudia Bąk, Agata Skorupa, Sławomir Michałkiewicz

Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Instytut Chemii, ul. Uniwersytecka 7G, 25-406 Kielce

magdalena.jakubczyk@ujk.edu.pl

Kwas migdałowy (MA – mandelic acid, kwas 2-fenyl-2-hydroksyoctowy) jest związkiem organicznym występującym w postaci dwóch enancjomerów przedstawionych na Rys. 1. Należy on do grupy hydroksykwasów, które zawierają przynajmniej jedną grupę karboksylową oraz jedną grupę hydroksylową. Dzięki temu wykazują one zarówno cechy charakterystyczne dla kwasów karboksylowych, jak i alkoholi. Głównym naturalnym źródłem MA są gorzkie migdały i skąd bierze się jego nazwa zwyczajowa. Można go również znaleźć w pestkach różnych owoców, np. moreli czy wiśni. Kwas migdałowy należy do jednych z najpopularniejszych kwasów stosowanych w dermatologii, kosmetyce i medycynie estetycznej. Dzięki dużym rozmiarom cząsteczki, kwas migdałowy powoli penetruje w głąb skóry, a tym samym jego działanie jest wolniejsze i mniej agresywne. Może być stosowany do każdego rodzaju cery nawet wrażliwej, naczyniowej oraz ze skłonnościami do trądziku różowatego. Z kolei obecność pierścienia aromatycznego w jego strukturze wpływa na właściwości lipofilowe. Jest stosowany jako środek przeciwzapalny, przeciwłojotokowy i keratolityczny, wykazuje właściwości antybakteryjne i jest powszechnie stosowany w leczeniu różnych problemów skórnych takich jak fotostarzenie, nieregularna pigmentacja, trądzik i zmarszczki [1,2].



Rys. 1. Struktury cząsteczek kwasu R-migdałowego (A) i kwasu S-migdałowego (B)

Opracowano woltamperometryczną metodę oznaczania kwasu migdałowego w preparatach kosmetycznych. Jako elektrodę pracującą zastosowano elektrodę diamentową domieszkowaną borem (BDDE) o średnicy 3 mm. Badania prowadzono przy użyciu techniki pulsowej różnicowej (DPV). Środowiskiem do badań był wodny roztwór buforu fosforanowego o pH 5.75. W takich warunkach MA ulega anodowemu utlenieniu przy potencjale ok. 1.8 V vs Ag/AgCl . Zastosowany skład roztworu umożliwia wyizolowanie sygnału pochodzącego od utleniania analitu bez konieczności jego wydzielania z matrycy. Ze względu na interferencję sygnałów, niemożliwe jest oznaczanie MA w obecności alkoholu benzylowego, 2-fenoksyetanolu, geraniolu oraz kwasu salicylowego. Zawartość kwasu migdałowego badano metodą wielokrotnego dodatku wzorca.

Zaproponowana metoda jest dokładna, precyzyjna, a zastosowanie wodnego roztworu buforowego sprawia, że jest bezpieczna dla środowiska i zgodna z zasadami zielonej chemii. Uzyskane wyniki dowodzą, iż użyty rozpuszczalnik, jak również technika pomiarowa mogą być skutecznym narzędziem w oznaczaniu kwasu migdałowego w preparatach kosmetycznych oraz stanowić alternatywę w stosunku do powszechnie do tego celu stosowanych metod chromatograficznych.

1. J. Pachurka-Szczepanska, K. Olek-Hra, *Aesthetic Cosmetol. Med.*, 2024, 13, 17–25.
2. K. Niemyska, J. Marwicka, *Kosmetologia Estet.*, 2017, 6, 29–32.

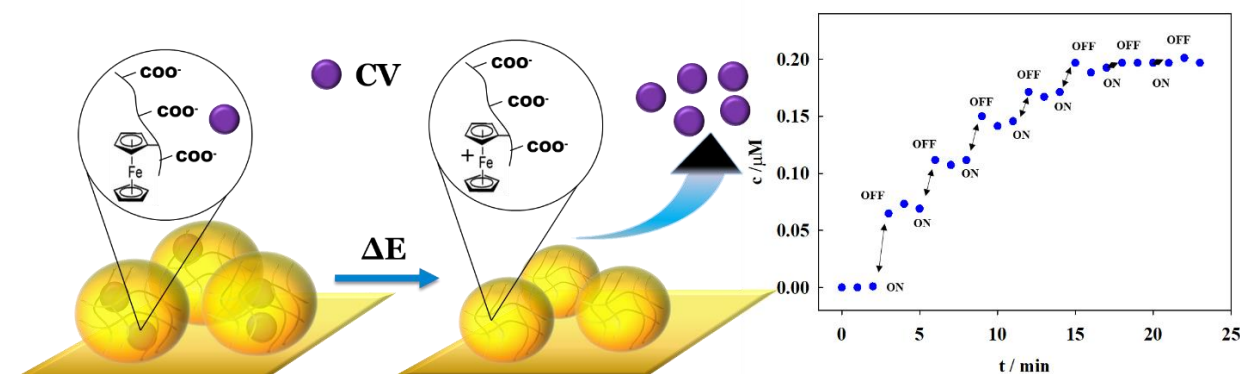
Elektroaktywne mikrożele na powierzchniach elektrod jako elektrochemicznie kontrolowane systemy uwalniania

Kamil Marcisz, Paulina Gwardys, Damian Jaglenieć, Jan Romański, Marcin Karbarz

Uniwersytet Warszawski Wydział Chemii, ul. Ludwika Pasteura 1, 02-093 Warszawa

kmarcisz@chem.uw.edu.pl

Środowiskowo czułe mikrożele polimerowe to unikatowe materiały, które – zakotwiczone na powierzchniach elektrod – mogą znacząco poszerzać zakres ich potencjalnych zastosowań. Dodatkowo, modyfikacja sieci polimerowej związkami zdolnymi do odwracalnych reakcji redoks sprawia, że układy te znajdują zastosowanie m.in. w konstrukcji czujników/bioczujników elektrochemicznych oraz systemach kontrolowanego uwalniania.¹ Celem prowadzonych prac było opracowanie elektrochemicznie sterowanego systemu uwalniania, opartego na monowarstwie elektroaktywnego mikrożelu zakotwiczonego na powierzchni elektrody. Mikrożel ten zbudowano z kwasu poliakrylowego oraz pochodnej ferrocenu. Obecność grup karboksylowych w jego sieci umożliwiała wprowadzenie i akumulację dodatnio naładowanych cząsteczek barwnika (fiolet krystaliczny jako substancja modelowa). Charakterystykę mikrożelu przeprowadzono za pomocą technik: DLS, woltamperometrii cyklicznej, SEM i TEM. Modyfikację powierzchni elektrody oraz inkorporację barwnika monitorowano techniką QCM-D. Uwalnianie substancji modelowej z sieci polimerowej kontrolowano chronoamperometrycznie i śledzono z użyciem spektroskopii UV-Vis. Wykazano, że proces uwalniania, inicjowany utlenianiem grup ferrocenowych, mógł być precyzyjnie sterowany elektrochemicznie. Opracowany układ stanowi obiecującą platformę dla inteligentnych nośników substancji czynnych, szczególnie w inżynierii biomedycznej i technologii implantów.



Rys. 1. Schemat elektrochemicznie indukowanego uwalniania fioletu krystalicznego (CV) z elektroaktywnej monowarstwy mikrożelowej zakotwiczonej na powierzchni elektrody.

Podziękowanie: Wyniki zostały otrzymane w ramach projektu badawczego o nr. 2021/43/D/ST5/01082 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

1. K. Marcisz, K. Kaniewska, M. Karbarz, Current Opinion in Electrochemistry, 2020, 23, 57–64.

**Amonowe elektrody jonoselektywne ze stałym kontaktem
– wpływ rodzaju podłoża na parametry analityczne elektrod**Klaudia Morawska¹, Cecylia Wardak¹¹*Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii
Analitycznej, Pl. Marii Curie Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin**klaudia.morawska@mail.umcs.pl*

Jony amonowe (NH_4^+) należą do istotnych wskaźników jakości środowiska, dlatego ich stężenie powinno być regularnie monitorowane, szczególnie w obszarach uprzemysłowionych oraz rolniczych. Zwiększona zawartość jonów amonowych w ekosystemie może prowadzić do eutrofizacji wód, skutkującej degradacją środowiska wodnego oraz potencjalnym zagrożeniem dla zdrowia ludzi – zwłaszcza w kontekście układu nerwowego [1,2]. Istnieje wiele metod oznaczania NH_4^+ , jednak jedną z szybkich i ekonomicznych alternatyw jest pomiar potencjometryczny z wykorzystaniem jonoselektywnych elektrod (ISEs) jako elektrod wskaźnikowych. W literaturze naukowej opisano wiele wariantów elektrod ISE, spośród których coraz większe zainteresowanie budzą elektrody ze stałym kontaktem. Ich szczególną zaletą, zwłaszcza w zastosowaniach terenowych, jest brak potrzeby stosowania wewnętrznego roztworu elektrolitu – co przynosi z kolei problemy wynikające z utrudnionego procesu przenoszenia ładunku. Dla zapewnienia stabilności sygnału w tego typu czujnikach kluczowe znaczenie ma odpowiednia modyfikacja elektrody podłożowej – np. poprzez zastosowanie warstwy pośredniej, która ułatwia transport ładunku na granicy membrana–elektroda wewnętrzna [3].

W prezentowanej pracy przedstawiono badania porównawcze właściwości elektrod jonoselektywnych czułych na jony amonowe (NH_4^+ -ISE), w których jako elektrody wewnętrzne zastosowano dwa różne typy podłoży: elektrody z węgla szklanego (GCE) oraz nowy rodzaj elektrody zbudowanej z uporządkowanego układu kilkuset zespolonych mikroelektrod złotych (GME). Dodatkowo, elektrody na bazie węgla szklanego badano w dwóch wariantach: w postaci niemodyfikowanej oraz modyfikowanej nanokompozytem zawierającym wielościenne nanorurki węglowe (MWCNTs) i nanowłókna węglowe (CNFs). Cechą wspólną badanych elektrod była taka sama membrana jonoczuła (zawartość procentowa poszczególnych składników membrany: 3% nonaktyna, 0,86% boran tetrakis(para-chlorofenyłu) potasu (KTPClB), 30% polichlorek winylu (PVC) oraz 66,14% adypinianu bisbutylo-pentylowego (BBPA). W celu określenia jak rodzaj podłoża wpłynął na określone parametry analityczne oraz funkcjonowanie elektrody wyznaczono charakterystykę wszystkich ISEs. Wyznaczono także dwa podstawowe parametry – stabilność oraz odwracalność potencjału, a także określono wpływ warunków zewnętrznych na potencjał elektrod (wpływ światła, gazów, redox oraz pH próbki). Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że rodzaj zastosowanego podłoża elektrody wewnętrznej istotnie wpływa na właściwości analityczne czujnika – w szczególności na stabilność sygnału, odtwarzalność potencjału oraz odporność na zmienne warunki środowiskowe. Najlepsze parametry wykazała elektroda oparta na zespolonym układzie mikroelektrod złotych, która sprawdziła się w praktycznym zastosowaniu do oznaczania jonów amonowych w próbkach wód gruntowych. Co istotne, nawet bez zastosowania warstwy pośredniej, czujnik ten charakteryzował się wysoką stabilnością i odwracalnością odpowiedzi, przewyższając pod tym względem niemodyfikowaną elektrodę z węgla szklanego (GCE).

1. B. Quebedeaux, J.L. Ozbun, Plant Physiol. 1973, 52, 677-679.
2. T. Zhang, M. Li, C. Liu, Z. Yan, Environ. Pollut. 2023, 336, 122374.
3. C. Wardak, K. Pietrzak, K. Morawska, M. Grabarczyk, Sensors 2023, 23, 5839.

Hybrydowe nanokompozyty ZnO/metal – innowacyjne warstwy pośrednie w azotanowych czujnikach elektrochemicznych

Klaudia Morawska¹, Cecylia Wardak¹, Karolina Pietrzak²

¹Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych,
Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Curie Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

²Instytut Fizyki, Bijenička cesta 46, 10000 Zagrzeb, Chorwacja

klaudia.morawska@mail.umcs.pl

W obliczu dynamicznego rozwoju przemysłu oraz rolnictwa, a co za tym idzie – wzrastającego poziomu zanieczyszczeń gleb i zasobów wodnych – coraz większego znaczenia nabiera monitorowanie obecności substancji potencjalnie szkodliwych dla środowiska i zdrowia człowieka. W tym kontekście, szczególnie istotne są jony azotanowe (NO_3^-), których nadmierna koncentracja może prowadzić do poważnych zakłóceń w równowadze ekosystemów [1]. Wśród metod ich oznaczania, potencjometria z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem stanowi prostą i efektywną alternatywę. Aby jednak zapewnić wysoką jakość pomiarów – zwłaszcza pod względem stabilności sygnału, odwracalności odpowiedzi oraz powtarzalności – niezbędne jest zastosowanie odpowiednio zaprojektowanych warstw pośrednich, które ułatwiają przekształcanie sygnału jonowego na sygnał elektryczny. W ostatnich latach coraz większe zainteresowanie budzą nanostrukturalne kompozyty hybrydowe, przewyższające właściwościami tradycyjne, jednoskładnikowe materiały kontaktowe [2,3].

W prezentowanej pracy zaproponowano innowacyjne podejście do konstrukcji warstwy stałego kontaktu poprzez wykorzystanie tlenku cynku (ZnO) modyfikowanego nanocząstkami metali szlachetnych: platyny (ZnO-Pt), srebra (ZnO-Ag) oraz złota (ZnO-Au). Otrzymane hybrydowe materiały kontaktowe nanoszono na powierzchnię elektrod z węgla szklistego w postaci zawiesiny w precyzyjnie dobranych porcjach ($10 \times 10 \mu\text{l}$), tworząc funkcjonalną warstwę mediacyjną. Na tak przygotowane podłoże aplikowano membranę azotanową zawierającą: 62% NPOE, 32% PVC oraz 6% TDMANO₃ (m/m). Gotowe czujniki zostały poddane procesowi kondycjonowania, a następnie przeanalizowano ich właściwości elektrochemiczne. Ocenie poddano kluczowe parametry analityczne, takie jak charakterystyka odpowiedzi, stabilność potencjału, jego odwracalność oraz selektywność wobec ośmiu różnych jonów interferujących. ISE ze stałym kontaktem w postaci materiału hybrydowego charakteryzowały się lepszą czułością – wartość nachylenia była wyższa niż wartość teoretyczna. Obecność materiału hybrydowego poprawiły zarówno stabilność jak i odwracalność potencjału względem elektrody modyfikowanej wyłącznie ZnO.

1. S. Singh, A.G. Anil, V. Kumar, D. Kapoor, S. Subramanian, J. Singh, P.C. Ramamurthy, Chemosphere, 2022, 287, 131996.
2. C. Wardak, K. Morawska, K. Pietrzak, Materials, 2023, 16, 5779.
3. Y. Lyu, S. Gan, Y. Bao, L. Zhong, J. Xu, W. Wang, L. Zhenbang, Y. Ma, G. Yang, L. Niu

**Elektroredukcja jonów Bi(III) w roztworach elektrolitów
wodnych, mieszanych oraz w obecności 1-oktanosulfonianu sodu
na cienkowarstwowej elektrodzie amalgamatowej (R-AgLAFE);
aspekt kinetyczny i termodynamiczny**

Alicja Natalia Pawlak¹, Agnieszka Nosal-Wiercińska¹

¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Instytut Nauk Chemicznych,
Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej

Procesy elektrodowe stanowią istotny obszar badań ze względu na szeroki zakres potencjalnych zastosowań w kontekście materiałów elektrochemicznych, powłok antykorozyjnych i układów magazynowania energii, a także optoelektroniki, medycyny czy technologii półprzewodnikowych [1-3]. Obok badań nad właściwościami materiałowymi, szczególne znaczenie zyskują prace badawcze nad wpływem substancji organicznych na mechanizm i kinetykę elektroredukcji metali [4]. Przykład stanowią badania nad tzw. efektem „cap-pair”, w których za obserwowany efekt katalityczny lub inhibicyjny odpowiada tworzenie nietrwałych kompleksów aktywnych pomiędzy modyfikatorem a jonami depolaryzatora [5]. Wykazano, że tego rodzaju oddziaływania mogą istotnie wpływać na przebieg reakcji elektrochemicznych.

W niniejszej pracy przedstawiono badania dotyczące kinetyki procesu elektroredukcji jonów Bi(III) w wodnych (chlorany(VII)) i wodno-etanolowych (chlorany(VII)-etanol) roztworach elektrolitów podstawowych, zawierających anionowy surfaktant 1-oktanosulfonian sodu (1OSASS). Wykorzystano innowacyjną elektrodę z cyklicznie odnawialnego, ciekłego amalgamatu srebra (R-AgLAFE) i wybrane techniki elektrochemiczne - polarografię stałoprądową (DC), woltamperometrię cykliczną (CV) oraz woltamperometrię fali prostokątnej (SWV). Analiza obliczonych parametrów kinetycznych i termodynamicznych, wyznaczonych w funkcji temperatury, wskazała na złożony wpływ polarności środowiska i stężenia surfaktantu na przebieg procesu redoks. Zaobserwowano przejście od inhibicji w roztworach wodnych (chlorany(VII)) do efektu katalitycznego w obecności 50% obj. etanolu. Zjawisko to zinterpretowano jako wynik synergistycznie zachodzącej adsorpcji, kompleksowania i reorganizacji struktury elektrycznej warstwy podwójnej.

1. Yu. H., H. Guo, Y. Wang, Y. Wang, L. Zhang, Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol. 2022, 14, e1801.
2. T. Maeder, Int. Mater. Rev. 2013, 58, 3–40
3. P. Sivasubramanian, J. H. Chang, S. Nagendran, C. D. Dong, M. Shkir, M. Kumar, Chemosphere 2022, 307, 135652.
4. W. Kaliszczyk, A. Nosal-Wiercińska, Electrocatalysis 2019, 10, 621–627.
5. K. Sykut, G. Dalmata, B. Nowicka, J. Saba, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1978, 90, 299–302.

Elektroosadzanie śladowych ilości metali na materiałach węglowych do zastosowań w OER

Marta Posadzy, Karolina Kordek-Khalil, Piotr Rutkowski

Politechnika Wrocławska, Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych, Wrocław, ul. Gdańska 7/9

marta.posadzy@pwr.edu.pl

Walka z postępującym ociepleniem klimatu wymaga szybkiego rozwoju zrównoważonych technologii, wykorzystujących energię pochodzącą z odnawialnych źródeł. Kluczowymi elementami transformacji energetycznej są systemy konwersji i magazynowania energii, takie jak elektrolizery wody, elektrolizery do redukcji dwutlenku węgla, czy baterie cynkowo-powietrzne. Reakcja wydzielania tlenu (OER) jest podstawą działania tych systemów. OER to kinetycznie powolna, wieloetapowa reakcja elektrochemiczna, której wysokie nadpotencjały można zredukować poprzez zastosowanie odpowiednio dobranych materiałów elektrokatalitycznych.

Najczęściej stosowane elektrokatalizatory OER, takie jak tlenki irydu i rutenu, wykazują wysoką aktywność, jednak ich zastosowanie na dużą skalę ograniczają wysoka cena i niska dostępność tych metali.¹ W związku z tym, w ostatnim czasie dąży się do wykorzystania w tym celu tańszych, bardziej rozpowszechnionych metali przejściowych, takich jak żelazo, nikiel, czy kobalt oraz minimalizacji zawartości metalu w materiale elektrokatalitycznym. Szczególnie interesującym rozwiązaniem są katalizatory jednoatomowe, w których centra aktywne stanowią pojedyncze atomy, umieszczone na odpowiednim nośniku.¹ Taka struktura umożliwia maksymalne wykorzystanie aktywnych atomów, pozwalając osiągnąć wysoką aktywność katalityczną przy minimalnej ilości metalu. Materiały węglowe, ze względu na możliwość modyfikacji ich struktury i wprowadzania defektów, stanowią obiecujące podłoże dla takich układów. Wykorzystanie jako podłoża tkaniny węglowej lub papieru węglowego pozwala już na etapie syntezy stworzyć gotową elektrodę, bez konieczności dodawania polimerowych spoiw.²

W niniejszej pracy przedstawiono elektrokatalizatory o niskiej zawartości metali przejściowych, silnie zdyspergowanych na aktywowanym podłożu węglowym. Elektrokatalizatory otrzymano metodą elektroosadzania z kąpeli o niskim stężeniu jonów żelaza, niklu, lub kobaltu, z wykorzystaniem utlenionej tkaniny węglowej lub utlenionego papieru węglowego. Otrzymane materiały zostały poddane analizie pod kątem morfologii oraz składu chemicznego. Zbadana została aktywność elektrokatalityczna otrzymanych elektrod w reakcji wydzielania tlenu. Uzyskane wyniki wskazują na duży potencjał badanych elektrokatalizatorów jako niedrogich i wydajnych katalizatorów dla przyszłych technologii energetycznych.

Podziękowanie: Badania zostały zrealizowane w ramach subwencji dla Politechniki Wrocławskiej.

1. C. Jia et al., Adv. Mater., 2024, 36, 2404659
2. H. Shao et al., Chem. Comm., 2025, 61, 2203–2216

Amperometric Biosensors and Biofuel Cells for Detection and Bioremediation of explosives in Explosive-Contaminated Environments

Nataliya Stasyuk^{a,b}, Przemysław Kula^c, Wojciech Nogala^a, Mykhailo Gonchar^b

^a*Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland;*

^b*Institute of Cell Biology, National Academy of Sciences of Ukraine,
Drahomanov Str. 14/16, 79005 Lviv, Ukraine;*

^c*Institute of Chemistry, Faculty of Advanced Technologies and Chemistry, Military University
of Technology, Kaliskiego 2, Warsaw, 00-908, Poland*

nstasuk@ichf.edu.pl

The growing demand for early disease diagnosis, enhanced environmental protection, and better food quality control highlights the need for more widespread use of highly sensitive, selective, rapid, and cost-effective analytical methods. In this context, analytical biotechnology plays a crucial role, as it leverages biomolecular recognition principles to detect analytes of significant practical importance [1]. The implementation of enzymes, especially reductases, into environmental chemistry is one of the main achievements of analytical biotechnology [2]. Both groundwater and soil pollution with nitroaromatic and nitramine explosive compounds is a wide problem around the world [3]. Explosive materials are energetic substances, that, when released into the environment, pose a serious danger to the environment and living organisms. Among different forms of chemical nitro-explosives, 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinane (hexogen, RDX) are the most common.

Miniaturized devices powered by fuel cells for the detection of explosives would play an important role in enhancing safety and security in military operations, improving public safety measures, facilitating environmental cleanup in contaminated areas, and supporting humanitarian efforts in post-conflict regions. Amperometric biosensors based on artificial enzymes are sophisticated and cost-effective tools for a variety of analytical applications. In the current study, biosensors based on highly selective artificial nitrate reductases or natural nitrate reductase for detecting TNT and RDX in post-explosive soil samples, as well as related biofuel cells (BFCs), have been developed. The fabricated amperometric biosensors based on cadmium-cobalt nanocomposites and copper nanostructures possess high sensitivity ($6330 \text{ A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ and $6070 \text{ A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), low limit of detection and good selectivity towards the target analytes, TNT and RDX, respectively. The best developed BFC generates an open circuit potential of 560 mV with a maximum power density of $0.850 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ at an optimum of 0.1 mM RDX. The constructed biofuel cells were tested for model bioremediation on the real samples of the post-explosive soils.

Acknowledgment: The research was funded by the MSCA4Ukraine grant (ID number 1186421).

References

1. Broomandi P., Guney M., Kim J.R. & Karaca F. Soil Contamination in Areas Impacted by Military Activities: A Critical Review. *Sustainability*, 2020, 12, 9002.
2. Santos-Beneit F. *Microbiology*, 2024, 13(2), e1406.
3. Robinson P.K. *Enzymes: principles and biotechnological applications. Essays Biochem.* 2015, 59, 1–41.



Czujnik z zastosowaniem polimerów wdrukowanych molekularnie do oznaczania 4-metylo-N-nitrozopiperazyny w antybiotykach przeciwgruźliczych

Krzysztof Stolarczyk, Kacper Bieńkowski, Maciej Cieplak

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

²*Instytut Chemii Fizycznej, Polska Akademia Nauk, ul. Marcina Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa*

kstolar@chem.uw.edu.pl

4-metylo-N-nitrozopiperazyna (4-MNP) zaliczana jest do grupy związków zwanych *N*-nitrozoaminami. Związki te charakteryzują się wysoką toksycznością, trwałością i zdolnością do akumulacji w łańcuchu pokarmowym. Działają one drażniąco na układ oddechowy, skórę, błony śluzowe. W 2018 roku Europejska Agencja Medyczna wezwała firmy produkujące zarówno aktywne składniki farmaceutyczne (API), jak i gotowe produkty lecznicze (FDP) do przeprowadzenia oceny ryzyka wpływu nitrozoamin na organizm człowieka. Dlatego potrzebne są metody przesiewowe i kompleksowe wykrywanie nitrozoamin w lekach i produktach leczniczych [1,2]. Metody wykrywania nitrozoamin, które wykorzystują techniki chromatograficzne z detekcją spektrometrii mas, są pracochłonne, czasochłonne, drogie i wymagają użycia złożonego sprzętu oraz odpowiednio przeszkolonego personelu. Dlatego warto zwrócić uwagę na możliwość zastosowania czujników elektrochemicznych do wykrywania nitrozoamin w rzeczywistych próbkach, które są szybkie, łatwe w użyciu, dokładne, bardzo czułe, a analiza może być przeprowadzona w każdym miejscu.

Obecność *N*-nitrozoamin w lekach może wynikać z procesu syntezy, warunków przechowywania lub wykorzystania zanieczyszczonych substratów. Aby uniknąć dopuszczenia na rynek zanieczyszczonych nitrozoaminami leków, należy opracować metody wykrywania nawet bardzo niskich stężeń *N*-nitrozoamin, rzędu 10^{-9} mol/dm³. Takie możliwości dają czujniki z polimerami wdrukowanymi molekularnie (ang. Molecularly Imprinted Polymers, MIPs). W badaniach do przygotowania czujnika zastosowano technologię polimerów wdrukowanych molekularnie, która pozwala na wytworzenie czujników o selektywności rywalizującej z układami biologicznymi, jednocześnie oferującą znacznie większą trwałość. Docelową *N*-nitrozoaminą oznaczaną w badaniach była 4-MNP, która występuje jako zanieczyszczenie i jako produkt degradacji rifampicyny, półsyntetycznego antybiotyku stosowanego m.in. w leczeniu gruźlicy. 4-MNP pozostaje zagrożeniem dla zdrowia i życia w krajach rozwijających się i rozwiniętych. W celu wybrania odpowiedniego monomeru funkcyjnego posłużono się programami Gaussian oraz Avogadro. Zsyntetyzowano odpowiedni polimer, który miał za zadanie selektywne wiązanie 4-MNP. Następnie za pomocą elektropolimeryzacji osadzono warstwę polimeru na elektrodzie platynowej. Wyekstrahowano 4-metylo-*N*-nitrozopiperazyny z polimeru i zmierzono odpowiedź prądową przygotowanej elektrody pokrytej warstwą MIPu za pomocą woltamperometrii pulsowej różnicowej. Oznaczanie badanej nitrozomaniny przeprowadzono w różnych antybiotykach. W badaniach nad poprawą selektywność oraz powtarzalność wyników przeprowadzono optymalizację takich czynników jak skład elektrolitu, proces polimeryzacji oraz sposób uzyskania sygnału analitycznego.

1. P. Lach, P.S. Sharma, K. Golebiewska, M. Cieplak, F. D'Souza, W. Kutner, Molecularly Imprinted Polymer Chemosensor for Selective Determination of an *N*-Nitroso-L-proline Food Toxin, *Chemistry - A European Journal* 2017, **23**, 1942-1949,

2. A.B. Witkowska, K. Stolarczyk, M. Fusaro, A. Leś, J. Giebułtowiec, E.U. Stolarczyk, Oxidation and Reduction of Hydrazones—Risk Factors Related to the Manufacture and Stability of the Drugs, *Int. J. Mol. Sci.* 2025, **26**, 4295.



Woltamperometryczne oznaczanie Ce(III) w próbkach środowiskowych z wykorzystaniem elektrody sitodrukowej modyfikowanej nanorurkami węglowymi

Edyta Wlazłowska, Małgorzata Grabarczyk

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych,
Katedra Chemii Analitycznej

edyta.wlazlowska@mail.umcs.pl

Cer jest najliczniej występującym pierwiastkiem ziem rzadkich. Ze względu na swoje właściwości znajduje zastosowanie w przemyśle metalurgicznym, motoryzacyjnym, optycznym oraz elektrycznym. Biologiczne działanie lantanowców, wynikające z ich podobieństwa do wapnia, pobudziło intensywne badania nad ich zastosowaniami terapeutycznymi, jednym z pierwszych była aplikacja szczawianu ceru jako środka przeciwwymiotnego [1,2].

W związku z szerokim wykorzystaniem ceru, coraz częściej przedostaje się on do środowiska, gdzie może kumulować się w organizmach i trafiać do łańcuchów pokarmowych. Dlatego opracowanie skutecznych metod monitorowania jego obecności ma istotne znaczenie. Czujniki elektrochemiczne stanowią obiecujące narzędzie do oznaczania Ce(III) ze względu na ich przenośność, prostotę obsługi i niski koszt [3].

W niniejszej pracy przedstawiono nową procedurę oznaczania Ce(III), opartą na tworzeniu kompleksu Ce(III)–Alizaryna S i jego nagromadzeniu na dostępnej na komercyjnie dostępnej elektrodzie węglowej z sitodruku (SPCE), fabrycznie modyfikowanej wielościennymi nanorurkami węglowymi (MWCNTs). Dzięki temu opracowana metoda jest uniwersalna i może być stosowana zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i w pomiarach terenowych, bez potrzeby dodatkowej modyfikacji elektrody. Kluczowym aspektem opracowania metody było dobranie odpowiedniego materiału elektrody pracującej. Najlepsze wyniki uzyskano przy zastosowaniu wielościennych nanorurek węglowych, które wykazują wysoką zdolność adsorpcji metali ciężkich. Optymalizując parametry, takie jak skład i stężenie elektrolitu podstawowego, stężenie czynnika kompleksującego, potencjał i czas nagromadzenia oraz technikę rejestracji sygnału, osiągnięto niską granicę wykrywalności. Metodę tę z powodzeniem zastosowano do oznaczania Ce(III) w wzbogaconych próbkach wody deszczowej i morskiej. Największymi zaletami opracowanej metody jest uniwersalność wynikająca z zastosowania niemodyfikowanych, ogólnodostępnych elektrod, dzięki czemu można uzyskać wysoką czułość oraz możliwość prowadzenia analiz w warunkach terenowych [4].

1. S. Gangopadhyay, D.D. Frolov, A.E. Masunov, S. Seal, J. Alloys Compd. 2014, 584, 199-208.
2. S.P. Fricker, Chem. Soc. Rev. 2006, 35, 524-533.
3. M. Grabarczyk, M. Fialek, E. Wlazłowska, Molecules. 2023, 28, 7755.
4. M. Grabarczyk, M. Fialek, E. Wlazłowska, Molecules. 2024, 29, 1198.

Zastosowanie wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) w konstrukcji czujników elektrochemicznych do oznaczania metali metodami woltamperometrii strippingowej

Edyta Wlazłowska, Małgorzata Grabarczyk, Marzena Fiałek

*Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych,
Katedra Chemii Analitycznej*

edyta.wlazlowska@mail.umcs.pl

Obecnie trwają intensywne poszukiwania nowych metod umożliwiających czułe i selektywne oznaczanie śladowych ilości jonów metali w próbkach środowiskowych. W dobie miniaturyzacji oraz rosnącego zapotrzebowania na szybkie i mobilne analizy wykonywane poza laboratorium, coraz większe znaczenie zyskują techniki woltamperometrii strippingowej. Metody te cechują się prostą, szybką procedurą pomiarową, stosunkowo niskim kosztem oraz możliwością osiągnięcia bardzo niskich granic wykrywalności. Kluczowym elementem wpływającym na skuteczność pomiaru jest odpowiedni dobór elektrody pracującej, od której zależy czułość i selektywność oznaczania. Nowoczesne elektrody łączą prostotę obsługi z możliwością pracy *in situ*. Dotychczas węgiel szklisty był jednym z najczęściej wykorzystywanym materiałem do konstrukcji elektrod pracujących. Wraz z dynamicznym rozwojem czujników elektrochemicznych wprowadzane są jednak nowe materiały, które pozwalają na poprawę właściwości analitycznych i funkcjonalnych układów pomiarowych. Szczególnie perspektywicznym rozwiązaniem są elektrody wykonane z wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs), charakteryzujące się dużą powierzchnią aktywną oraz wysokim przewodnictwem elektrycznym. Ze względu na wysoką zdolność adsorpcyjną oraz korzystne właściwości chemiczne i mechaniczne, nanorurki węglowe uznawane są za przyjazny dla środowiska materiał elektrodowy. Dodatek wielościennych nanorurek węglowych do sferycznego proszku węgla szklistego pozwala uzyskać materiał elektrodowy o lepszej wydajności niż tradycyjny węgiel szklisty. Modyfikacja ta przyczynia się do poprawy czułości, skrócenia czasu odpowiedzi oraz zwiększenia stabilności i trwałości czujników.

W związku z tym celem naszych badań było opracowanie nowych metod oznaczania śladowych ilości jonów Sn(IV), Ti(IV), Ga(III) oraz Eu(III) z wykorzystaniem elektrod opartych na wielościennych nanorurkach węglowych oraz sferycznym proszku węgla szklistego. W ramach badań przeprowadzono optymalizację warunków pomiarowych, takich jak potencjał i czas nagromadzenia, rodzaj i pH elektrolitu oraz parametry procedury pomiarowej. Ocenie poddano również czułość, powtarzalność oraz granice wykrywalności opracowanych metod. Uzyskane wyniki potwierdzają wysoką skuteczność opracowanych elektrod w analizie śladowej oraz ich potencjalne zastosowanie w oznaczeniach środowiskowych. Proponowane rozwiązania mogą stanowić atrakcyjną alternatywę dla dotychczas opracowanych metod wykorzystujących różne rozwiązania elektrodowe [1-4].

1. M. Grabarczyk, E. Wlazłowska, M. Adamczyk, *Appl Nanosci* 2023, 13, 6841–6848.
2. M. Grabarczyk, M. Fiałek, E. Wlazłowska, *Materials*. 2024; 17, 966.
3. M. Grabarczyk, E. Wlazłowska, A. Wawruch, *ChemPhysChem*, 2024, 25.
4. E. Wlazłowska, M. Grabarczyk, M. Fiałek, (2024). *J. Electrochem. Soc.* 2024, 171, 087501.



67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



S09

ANALITYKA CHEMICZNA I CHEMIA ŚRODOWISKA

Nowoczesna terapia i wczesna diagnostyka raka płuca

Anna M. Nowicka

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

anowicka@chem.uw.edu.pl

Skuteczna terapia onkologiczna powinna działać na komórki chore, bez wpływu na komórki zdrowe, tak by nie wywołać w nich zmian wtórnych. Szansę na takie leczenie daje metoda hipertermii magnetycznej, która polega na dostarczeniu i zmagazynowaniu w chorobowo zmienionych komórkach substancji paramagnetycznej. Gdy pacjent znajdzie się w zmiennym polu magnetycznym, namagnetyzowane komórki zaczną się nagrzewać i obumierać. Przez długi czas przeszkodą w stosowaniu tej metody w leczeniu raka płuca była m.in. kwestia dotarcia do właściwych, czyli tylko chorobowo zmienionych komórek. Aby przezwyciężyć ten problem w badaniach wykorzystaliśmy egzosomy (pęcherzyki zewnątrzkomórkowe) znakowane cząstką nawigującą: heptapeptydem (PTHTRWA), który charakteryzuje się wysokim powinowactwem wobec specyficznych białek receptorowych (integryny $\alpha 5 \beta 1$) będących komponentami nowotworowej błony komórkowej płuca. Dzięki temu egzosomy docierają do miejsc chorobowo zmienionych omijając komórki zdrowe, dostarczając lek tylko tam, gdzie jest potrzebny. Obrazowanie metodą rezonansu magnetycznego wykonane we współpracy z grupą prof. Ireneusza Grudzińskiego z WF WUM wykazało, że taki układ (egzosomy sfunkcjonalizowane heptapeptydem oraz załadowane nanocząstkami tlenku żelaza(III)) podany dożylnie myszom NUDE Balb/c z rakiem płuca dociera do rosnącego guza. Tak działa medycyna spersonalizowana – dopasowana do choroby i indywidualnych potrzeb pacjenta, bazując na unikalnych właściwościach jego organizmu. Równie ważna jak terapia jest wczesna diagnostyka onkologiczna. Pomimo wieloletnich badań nad rozwojem i leczeniem raka płuca, jego diagnostyka nadal pozostawia wiele do życzenia. Ciągłe poszukuje się zarówno nowych narzędzi diagnostycznych i terapeutycznych, jak i bardziej specyficznych markerów nowotworowych w celu poprawy wczesnej diagnostyki. To szczególnie ważne w przypadku raka płuca – wyjątkowo śmiertelnego i często lekoopornego nowotworu. Funkcję takich biomarkerów mogą pełnić zdecydowanie metaloproteiny a szczególnie MMP-1, MMP-2 i MMP-9. Mają one potencjalny wpływ na progresję nowotworu, gdyż odgrywają rolę w procesach nowotworzenia i przerzutowania oraz są czynnikiem promującym wzrost guza i czynnikiem proangiogennym. Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom współczesnej onkologii zaproponowaliśmy woltamperometryczny czujnik do oznaczania aktywności tych trzech wybranych metaloproteinaz jednocześnie podczas pojedynczego pomiaru. Badania przeprowadziliśmy na ekstraktach tkankowych uzyskanych od zdrowych myszy oraz myszy po inokulacji linii komórkowych drobnokomórkowego (H446) i niedrobnokomórkowego raka płuca (A549). Uzyskane wyniki ewidentnie pokazały, że analiza poziomu aktywnych form MMP pozwala na: rozróżnienie typu raka płuca niezależnie od jego stadium rozwoju (MMP-9) i rozróżnienie typu nowotworu już we wczesnym stadium choroby (MMP-1). Natomiast w przypadku zaawansowanego stadium choroby kluczowa staje się analiza poziomu aktywnej formy MMP-2. Bez wątpienia odkrycie to jest kamieniem milowym w diagnostyce i progresji raka płuca.

Narzędzia analityczne w ocenie narażenia i charakterystyce zagrożeń pozostałości farmaceutyków w środowisku

Anna Białk-Bielińska

Katedra Analizy Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

Pozostałości farmaceutyków w środowisku stanowią jedno z istotniejszych wyzwań współczesnej chemii środowiska i ekotoksykologii. Związki te, pochodzące m.in. ze ścieków bytowych, działalności rolniczej czy nieprawidłowej utylizacji leków, zaliczane są często do tzw. pseudo-trwałych zanieczyszczeń środowiska, które dzięki swej aktywności biologicznej niosą za sobą ryzyko wywoływania szeregu niepożądanych efektów biologicznych u organizmów wodnych i lądowych. Kluczową rolę w ocenie skali tego zjawiska oraz w badaniach nad jego konsekwencjami odgrywają nowoczesne narzędzia analityczne. Techniki takie jak chromatografia cieczowa sprzężona ze spektrometrią mas (LC-MS/MS, LC-HRMS), a także nowoczesne techniki przygotowania próbek do analizy, pozwalają nie tylko na ocenę stopnia narażenia na obecność tych związków w środowisku, ale także śledzenie ich losu środowiskowego – ich dystrybucji, transformacji, a także identyfikację produktów przemian. Stanowią tym samym fundament dla realistycznej oceny narażenia środowiskowego (PEC) oraz wsparcie dla modelowania rozprzestrzeniania i trwałości tych związków. Równocześnie, dane analityczne są nieodzownym komponentem w ocenie ryzyka środowiskowego, łączącej informacje o stężeniach związków z wynikami badań (eko)toksykologicznych (m.in. NOEC, EC₅₀) i progami efektów biologicznych (PNEC).

Zintegrowane wykorzystanie analityki chemicznej w badaniach (eko)toksykologicznych umożliwia pełniejsze zrozumienie mechanizmów oddziaływania farmaceutyków na organizmy niecelowe oraz ocenę ich wpływu na funkcjonowanie ekosystemów. Takie podejście jest niezbędne w kontekście wdrażania strategii zarządzania ryzykiem chemicznym oraz rozwoju regulacji dotyczących zanieczyszczeń nowo pojawiających się (z ang. *emerging contaminants*). Z tych względów w toku wystąpienia zaprezentowane zostaną wyniki wieloletnich badań Katedry Analizy Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w zakresie odnoszącym się do wykorzystania nowoczesnych narzędzi analitycznych w ocenie stopnia skażenia środowiska pozostałościami leków, badaniach ich losu środowiskowego oraz charakterystyce zagrożeń jakie mogą one za sobą nieść.



Nowe sposoby wytwarzania i analizy żywności funkcjonalnej, uzyskanej z zastosowaniem technologii zimnych plazm atmosferycznych

Anna Dzimitrowicz¹, Karina Lenard¹, Angelika Nowak¹, Agata Motyka-Pomagruk², Wojciech Śledź², Dominik Terefinko¹, Tymoteusz Kliś¹, Paweł Pohl¹, Piotr Jamróz¹, Magda Caban³

¹Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej

²Międzyczuleniany Wydział Biotechnologii Uniwersytetu Gdańskiego i Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego, Zakład Ochrony i Biotechnologii Roślin

³Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Analizy Środowiska

anna.dzimitrowicz@pwr.edu.pl

Tradycyjnie stosowane metody wytwarzania i utrwalania produktów spożywczych bardzo często prowadzą tylko do inaktywacji mikroorganizmów, bez wpływu na ich właściwości odżywcze. Możliwe jest natomiast przy procesie wytwarzania żywności wprowadzenie ciekawych i pożądaných funkcji produktu, takich jak lepsza biodostępność i zwiększone właściwości antyoksydacyjne. W związku z tym istnieje konieczność opracowywania nowych, wydajnych i tanich procesów wytwarzania żywności funkcjonalnej. Jednym z takich procesów może być zastosowanie technologii zimnej plazmy atmosferycznej (CAP, ang. *cold atmospheric plasma*), w wyniku generowania której powstają reaktywne formy tlenu i azotu (RONS, ang. *reactive oxygen and nitrogen species*) w kontakcie z traktowanym CAP produktem spożywczym [1]. To właśnie RONS są odpowiedzialne za niepowtarzalne właściwości uzyskiwanej z użyciem CAP żywności funkcjonalnej. W ramach badań (Rys. 1), dostosowaliśmy systemy plazmowe do kontrolowanego wytwarzania żywności funkcjonalnej w formie soków owocowych [2] i warzywnych, napojów roślinnych oraz win. Opracowano nowe procedury analityczne, pozwalające na określenie nie tylko zawartości witaminy C w małej objętości próbek soków owocowych [3], lecz także umożliwiające prowadzenie analizy pierwiastkowej w wybranych frakcjach produktu spożywczego, np. ryżu czy mąki. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że technologia CAP należy do bezpiecznych metod uzyskiwania nietoksycznej żywności funkcjonalnej.



Rys. 1. Możliwości zastosowania CAP do sfunkcjonalizowania żywności.

Podziękowanie: Przedstawione prace badawcze zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki, w ramach projektu Opus 23 (UMO-2022/45/B/ST8/02410).

1. T. Ding, P. J. Cullen, W. Yan, Applications of cold plasma in food safety. Springer, 2022.
2. A. Dzimitrowicz, P. Jamroz, M. Caban, A. Motyka-Pomagruk, A. Bielawska-Pohl, W. Śledź, D. Terefinko, W. Babinska-Wensierska, E. Lojkowska, P. Cyganowski, A. Klimczak, P. Pohl, Food Control 2025, 176, 111373.
3. M. Caban, K. Lenard, A. Nowak, A. Dzimitrowicz, Microchem. J. 2025, 215, 114440.

Wpływ ozonowania katalitycznego na fitotoksyczność ścieków zawierających barwniki tekstylne w teście kiełkowania *Lepidium sativum*

^{a,b,c}Magdalena Bilińska, ^{a,b,c}Magdalena Sobczak, ^{a,b,c}Lucyna Bilińska, ^{a,b}Marta Gmurek

^a Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź

^b Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka,
ul. Wólczańska 213, 93-005 Łódź

^cZakład Włókienniczy Biliński sp.j, ul. Mickiewicza 29, 95-050 Konstantynów Łódzki

Ścieki przemysłu tekstylnego, zawierające trudno ulegające rozkładowi i potencjalnie toksyczne związki organiczne, stanowią istotne zagrożenie dla środowiska wodnego i organizmów lądowych. Celem niniejszej pracy była ocena skuteczności ozonowania katalitycznego z katalizatorem heterogenicznym (HCO, *heterogeneous catalytic ozonation*) w detoksykacji wybranych związków, barwników i ścieków rzeczywistych, z zastosowaniem nasion *Lepidium sativum* (rzeżuchy siewnej) jako bioindykatora fitotoksyczności. Badaniom poddano modelowe roztwory barwnika Reactive Black 5 (RB5), produkty jego rozkładu – 4-chloroanilinę i H-kwas – oraz rzeczywiste ścieki przemysłowe zawierające mieszaniny barwników. Proces oczyszczania prowadzono w obecności cienkowarstwowych katalizatorów Co_3O_4 i Fe_2O_3 , osadzonych metodą PECVD.

Stopień toksyczności oceniono za pomocą wskaźnika kiełkowania (GI, *Germination Index*), który uwzględnia względne kiełkowanie nasion (RSG, *Relative Seed Germination*) i względny wzrost korzeni (RRG, *Relative Root Growth*). Początkowa wartość GI dla roztworu RB5 wynosiła 50%, wskazując na umiarkowaną toksyczność, głównie w zakresie zahamowania elongacji korzeni. Po 45 minutach ozonowania katalitycznego z katalizatorem heterogenicznym wartość GI wzrosła do maksymalnie 65%, szczególnie przy zastosowaniu katalizatorów Co_3O_4 i Al_2O_3 . Uzyskane wyniki potwierdzają częściową skuteczność procesu w rozkładzie struktury barwnika i ograniczeniu jego działania fitotoksycznego.

Znacznie mniej efektywny okazał się proces wobec produktów rozkładu RB5 – 4-chloroaniliny i H-kwasu. Nawet po 45 minutach ozonowania GI nie przekraczał 10%, a w wielu przypadkach spadał do poziomu 1–2%. Świadczy to o ich wysokiej trwałości chemicznej i odporności na utlenianie z udziałem ozonu i rodnikowych form tlenu. Wskazuje to również na potrzebę łączenia ozonowania z dodatkowymi technikami – takimi jak adsorpcja, oczyszczanie biologiczne lub metody elektrochemiczne – w celu pełnej detoksykacji.

Najwyższy poziom toksyczności wykazywały rzeczywiste ścieki przemysłowe zawierające mieszaniny barwników. W żadnym etapie ozonowania nie zaobserwowano kiełkowania nasion ($GI = 0\%$), co potwierdza silnie toksyczne działanie mieszanin barwników, soli, środków pomocniczych i podwyższonego pH.

Uzyskane wyniki potwierdzają wysoką czułość i przydatność *Lepidium sativum* jako bioindykatora toksyczności środowiskowej. W odróżnieniu od testów mikrobiologicznych, organizm roślinny pozwala na ocenę wpływu toksyn na rozwój wielokomórkowych eukariontów. Zastosowany wskaźnik GI umożliwił szybką, ilościową i powtarzalną ocenę efektów oczyszczania. Choć ozonowanie katalityczne z katalizatorem heterogenicznym wykazało skuteczność wobec wybranych barwników, jego efektywność wobec trwałych produktów pośrednich była ograniczona. Konieczna jest dalsza optymalizacja parametrów procesu oraz integracja z innymi technologiami oczyszczania. Włączenie bioindykacji do oceny zaawansowanych procesów utleniających (AOP) może istotnie zwiększyć skuteczność i bezpieczeństwo środowiskowe nowoczesnych technologii oczyszczania ścieków.

Podziękowanie: badania prowadzące do uzyskania tych wyników zostały sfinansowane ze środków Norweskiego Mechanizmu Finansowego 2014–2021 za pośrednictwem Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu NOR/SGS/TEX-WATER-REC/0026/2020-00.

Metoda destrukcji diklofenaku w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do zastosowań rolniczych

Sławomir Kaczmarek, Robert Wolski, Robert Pietrzak

Uniwersytet im Adama Mickiewicza w Poznaniu,

Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

slakac1@amu.edu.pl

Zanieczyszczenie środowiska farmaceutykami, zwłaszcza niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi (NLPZ), takimi jak diklofenak, stanowi rosnące zagrożenie dla zdrowia ekosystemów wodnych. Diklofenak, powszechnie stosowany w leczeniu bólu i stanów zapalnych, jest jednym z najczęściej wykrywanych zanieczyszczeń farmaceutycznych w osadach ściekowych, wodach powierzchniowych i gruntowych. Jednocześnie osady ściekowe stanowią bogate źródło materii organicznej wraz ze składnikami pokarmowymi dla roślin. Pomimo różnych metod oczyszczania ścieków, diklofenak wykazuje wysoką trwałość chemiczną i biologiczną, co znacząco utrudnia jego degradację w standardowych procesach oczyszczania i może skutkować migracją diklofenaku do roślin przeznaczonych do bezpośredniego spożycia.

Przeprowadzono próby na obecność diklofenaku pobierając osad ściekowy z oczyszczalni ścieków. W ponad 40% analizowanych próbek stwierdzono obecność diklofenaku, co pozwala stwierdzić, że występowanie diklofenaku w komunalnym osadzie ściekowym jest zjawiskiem dosyć powszechnym, a zwiększająca się ilość łatwo dostępnych leków tego typu na rynku, stopniowo będzie powodować ich większą ilość w środowisku powodując zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi i zwierząt.

Celem niniejszego badania było zbadanie skuteczności destrukcji diklofenaku podczas reakcji tlenku magnezu (MgO) z kwasem siarkowym (H_2SO_4), reakcja ta miała na celu zhygienizowanie komunalnego osadu ściekowego w celu zastosowania go do produkcji nawozu organiczno-mineralnego. Badano zachowanie związku podczas reakcji MgO z H_2SO_4 , prowadzonej w warunkach kontrolowanych. W badanych warunkach wykazano, że diklofenak ulega całkowitej destrukcji do poziomu 2,5 mg/L, co potwierdzono za pomocą analiz chromatograficznych (HPLC). Otrzymane wyniki wskazują, że mechanizm destrukcji opiera się na utleniających właściwościach powstającego siarczanu magnezu.

W przypadku wyższych stężeń początkowych diklofenaku, np. 3 mg/L, obserwowano niepełną destrukcję związku w analogicznych warunkach reakcyjnych. Aby zwiększyć skuteczność procesu, zastosowano intensyfikację reakcji poprzez dodatek nadtlenodisiarczanu(VI)potasu (PDS), który działa jako silny utleniacz, generujący reaktywne rodniki siarczanowe ($SO_4^{\bullet-}$). Dodatek PDS znacząco zwiększył degradację diklofenaku, umożliwiając jego całkowitą destrukcję również przy wyższych stężeniach.

Przeprowadzone badania wskazują, że reakcja MgO z H_2SO_4 może stanowić skuteczne i stosunkowo proste rozwiązanie do usuwania diklofenaku z osadów ściekowych. Jej intensyfikacja poprzez zastosowanie utleniaczy takich jak PDS może być obiecującym kierunkiem w technologii oczyszczania ścieków, szczególnie w kontekście usuwania trwałych związków farmaceutycznych.

Bezpieczeństwo radiologiczne nowoczesnych systemów podgrzewania tytoniuKatarzyna Szarłowicz, Sylwia Wójcik*Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Energetyki Jądrowej i Radiochemii, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków**szarlowi@agh.edu.pl*

Tytoń który jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych używek na świecie, przybył do Europy w XV wieku i w ciągu kilku dekad rozprzestrzenił się po całym świecie oraz zaczęto uprawiać go na skalę komercyjną. Wśród licznych wyrobów tytoniowych, szczególną rolę odgrywają tzw. systemy do podgrzewania tytoniu. Technologia podgrzewania tytoniu została opracowana już w latach 60-tych XX wieku, jednak dopiero od 2014 roku można zaobserwować istotny przełom w jej rozwoju i komercjalizacji.

Liście tytoniu, o dużej powierzchni i lepkich włoskach (trichomach), sprzyjają efektywnej akumulacji radionuklidów zarówno z transportu wewnętrznego, jak i depozycji powierzchniowej. Główne zagrożenie stanowi alfa promieniotwórczy radioizotop polonu. W wyniku stosowania wkładów tytoniowych cząstki ^{210}Po łatwo osadzają się w tkance płucnej, prowadząc do poważnych uszkodzeń DNA i zwiększonego ryzyka nowotworów. Izotop ^{210}Pb stanowi wtórne źródło promieniowania jonizującego, ponieważ w wyniku jego rozpadu powstają kolejne izotopy alfa promieniotwórcze, co prowadzi do nasilania skumulowanego efektu radiotoksycznego [1].

Celem pracy było opracowanie procedury radiochemicznej oznaczania polonu oraz metodyki określania narażenia radiologicznego dla użytkowników wkładów tytoniowych. Zastosowano procedurę radiochemiczną obejmującą pobieranie próbek, mineralizację, zateżanie poprzez współstrącanie oraz wykonanie źródła pomiarowego metodą depozycji bezprądowej. Pomiar dokonano za pomocą alfa spektrometru Alpha Analyst. Na podstawie średnich wartości aktywności promieniotwórczej izotopu ^{210}Po oznaczonego w próbkach aerozolu, oszacowano potencjalną dawkę skuteczną, jaką może otrzymywać użytkownik podgrzewanych wyrobów tytoniowych w zależności od intensywności stosowania. Dla przeciętnego użytkownika (ok. 3 paczki miesięcznie) dawka ta wynosi ok. $0,16 \mu\text{Sv}\cdot\text{rok}^{-1}$, natomiast dla intensywnego użytkownika (20 wkładów dziennie) ok. $1,65 \mu\text{Sv}\cdot\text{rok}^{-1}$. Są to wartości istotnie niższe od limitu $1 \text{ mSv}\cdot\text{rok}^{-1}$ obowiązującego dla populacji ogólnej.

Mimo niższych wartości dawki skutecznej niż otrzymywanej w paleniu konwencjonalnych papierosów, nie można jednoznacznie stwierdzić, że wkłady tytoniowe są zdrowsze.

Podziękowanie: Praca finansowana z subwencji badawczej AGH nr. 16.16.210.476.

1. N. Mallock et al. Arch Toxicol. 2018, 92(6), 2145-9

Wpływ naturalnych i antropogennych domieszek wód na procesy utleniania związków modelowych za pomocą ozonu

Lilla Fijołek¹, Joanna Świetlik¹, Marcin Frankowski¹

¹*Zakład Analityki Chemicznej i Środowiskowej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w
Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

lilla@amu.edu.pl.

Ozon ze względu na właściwości silnie utleniające wykorzystywany jest do mineralizacji związków organicznych w oczyszczanych wodach. Reakcje te zachodzą efektywnie z produktami rozpadu ozonu - rodnikami hydroksylowymi ($\cdot\text{OH}$). Inicjatorami rozpadu ozonu w roztworach wodnych są przede wszystkim jony OH^- , co wskazuje na silną zależność pomiędzy efektywnością procesu a odczynem pH. Jednak w roztworach o złożonym składzie rolę inicjatorów rozpadu ozonu i/lub wygaszaczy wolnych rodników mogą pełnić różnorodne domieszki, zarówno nieorganiczne jak i organiczne.

Ozonowanie związków organicznych w czystej wodzie może zachodzić efektywnie, a czynnikiem inicjującym proces jest sam ozonowany związek [1]. W wyniku reakcji łańcuchowych cząsteczki ozonu z ozonowanym związkiem powstają produkty utleniania, które odpowiedzialne są za generowanie rodników hydroksylowych i wzrost efektywności procesu. Z tego względu większość związków organicznych jest usuwanych efektywnie na drodze ozonowania. Jednak obecność w takich roztworach zarówno chlorków jak i bromków, przyczynia się do spadku efektywności procesu. Zatem jony halogenowe działają jak inhibitory procesu.

W wodach, szczególnie ściekowych, obecne są również inne jony, takie jak fosforany czy siarczany. Według doniesień jony fosforanowe działają przeciwstawnie do jonów halogenowych. Podczas gdy chlorki i bromki obniżają efektywność procesu to dodatek fosforanów do wody przyczynia się do wzrostu wydajności utleniania [2,3]. Podobne działanie wykazują siarczany w obecności bromków [3].

W prezentacji wykazany zostanie wpływ wyżej wspomnianych domieszek wód na efektywność omawianych procesów w układach zarówno jedno- jak i wieloskładnikowych.

1. Huang i in., Water Research, 2015, 73, 9.
2. L. Fijołek, J. Nawrocki, Chemosphere, 2018, 212, 802
3. L. Fijołek, J. Świetlik, M. Frankowski, Molecules, 2021, 26, 2701

Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z próbek gleby z wykorzystaniem wyładowania barierowego

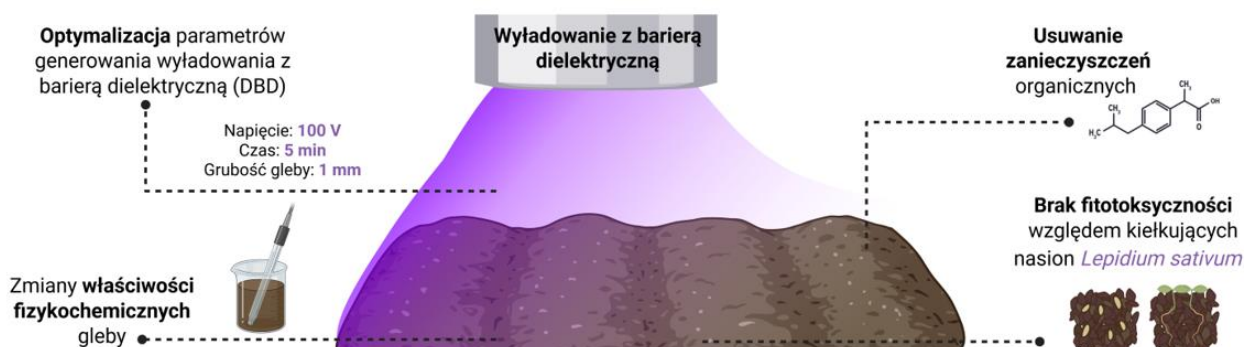
Karina Lenard¹, Magda Caban², Anna Dzimitrowicz¹

¹Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej, Wydział Chemiczny,
Politechnika Wrocławska, Wybrzeże St. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska

²Katedra Analizy Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska

karina.lenard@pwr.edu.pl

Zanieczyszczenia organiczne tj. np. pestycydy, leki przeciwzapalne, czy antybiotyki, obecne w środowisku naturalnym stanowią problem ze względu na ich możliwą bioakumulację. Dotychczas stosowane metody do ich usuwania ze środowiska naturalnego, takie jak np. fitoremediacja mają mieć stosowne ograniczenia, tj. np. m. in. długotrwałość procesu (Wang et al., 2023). W związku z tym należy opracowywać nowe i efektywne metody usuwania zanieczyszczeń organicznych zarówno ze środowiska wodnego (Dzimitrowicz et al., 2024; Lenard et al., 2025), jak i z gleb. Przeprowadzone badania dotyczyły możliwości zastosowania wyładowania barierowego (ang. *dielectric barrier discharge*, DBD) do traktowania gleby referencyjnej (Gleyic Podzol, Fraunhofer), w celu optymalizacji parametrów generowania DBD, oceny zmiany właściwości fizykochemicznych gleby, a także oceny fitotoksyczności oraz skuteczności usuwania wybranego zanieczyszczenia organicznego – ibuprofenu.



Rys. 1. Schemat przeprowadzonych badań nad wpływem traktowania gleby z użyciem wyładowania z barierą dielektryczną na jej właściwości i usuwanie zanieczyszczeń organicznych.

Wyniki badań (Rys. 1) przeprowadzonych dla optymalnych warunków generowania plazmy, wykazały, że w wyniku traktowania gleby DBD, zmianom uległy widma absorpcyjne UV-Vis, a także profile glebowe uzyskane z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem o matrycy diodowej (ang. *high performance liquid chromatography with diode array detector*, HPLC-DAD). Analizy kwasowości czynnej i wymiennej gleby wykazały odpowiednio $9.6 \pm 1.5\%$ oraz $6.95 \pm 1.65\%$ obniżenie na skutek traktowania gleby DBD. Dodatkowo, analizy przewodności elektrycznej wykazały $177 \pm 49\%$ wzrost w wyniku traktowania gleby plazmą. Ponadto, gleba traktowana DBD nie wykazuje fitotoksyczności względem kiełkujących nasion *Lepidium sativum*. Co więcej, w warunkach optymalnych uzyskano skuteczność usuwania zanieczyszczenia organicznego – ibuprofenu o stężeniu 100 mg kg^{-1} wynoszącą $53.13 \pm 8.40\%$.

1. K. Lenard et al., J. Water Process Eng. 2025, 72, 107477
2. A. Dzimitrowicz et al., J. Environ. Chem. Eng. 2024, 12, 111598
3. J. Wang, M. A. Delavar, Sci. Total Environ. 2023, 902, 165949

Spektrometria mas z jonizacją w warunkach otoczenia – wszechstronne narzędzie w nowoczesnej analizie śladowej

Tomasz Nazim, Michał Cegłowski

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

tomnaz@amu.edu.pl.

Jedną z obiecujących grup technik jonizacji w warunkach otoczenia, która zyskuje na znaczeniu w ostatnich latach, jest spektrometria mas z jonizacją w warunkach otoczenia (ambient MS). Pomiar spektrometrii mas w warunkach otoczenia umożliwia szybkie i bezpośrednie analizowanie próbek bez konieczności stosowania często skomplikowanej preparatyki. Dzięki temu technika ta jest szczególnie przydatna w analizie in situ, na przykład w kontroli jakości, kryminalistyce czy diagnostyce medycznej. Możliwość przeprowadzania pomiarów w warunkach otoczenia oferuje również możliwość bezpośredniej analizy próbek w różnych stanach skupienia, co jest szczególnie istotne w przypadku analizy polimerów z odciskiem molekularnym.

Do jednej z metod spektrometrii mas z jonizacją w warunkach otoczenia należy technika FAPA-MS (Flowing Atmosphere Pressure Afterglow Mass Spectroscopy), polegająca na desorpcji termicznej analitów, które następnie są transportowane przez strumień gazu (najczęściej helu) i wprowadzane do źródła jonów FAPA. W źródle tym, w wyniku wyładowania elektrycznego w przepływającym gazie, generowana jest stabilna plazma (afterglow plasma). Cząsteczki analitu ulegają jonizacji poprzez reakcje z metastabilnymi atomami, jonami lub rodnikami obecnymi w plazmie oraz w zjonizowanej atmosferze w otoczeniu próbki. Powstałe jony są następnie kierowane do analizatora mas, gdzie są rozdzielane na podstawie stosunku masy do ładunku (m/z) [2].

FAPA-MS charakteryzuje się szeregiem zalet istotnych z punktu widzenia chemii analitycznej. Przede wszystkim umożliwia ona bezpośrednią analizę próbek stałych i ciekłych, co znacząco skraca czas analizy i redukuje ryzyko strat analitu lub jego zanieczyszczenia podczas etapów preparatyki. Wysoka czułość, wynikająca z efektywnej jonizacji w plazmie, pozwala na oznaczanie analitów na poziomach śladowych. Co więcej, FAPA-MS jest techniką jonizacji miękkiej, co często prowadzi do powstawania jonów molekularnych lub pseudomolekularnych, ułatwiając identyfikację analitów [2].

Potencjał analityczny FAPA-MS może być dodatkowo zwiększony poprzez jej sprzężenie z różnymi technikami przygotowania, separacji lub wzbogacania próbki. Szczególnie obiecujące wyniki uzyskano łącząc FAPA-MS z techniką ekstrakcji do fazy stałej (SPE) przy użyciu polimerów z wdrukowanym templatem (Molecularly Imprinted Polymers, MIPs). MIPy, jako selektywne adsorbenty, pozwalają na skuteczne wychwytywanie docelowych analitów znajdujących się w roztworze, co wiąże się z ich prekoncentracją. Po etapie adsorpcji, MIP jako ciało stałe z zaadsorbowanym analitem może być bezpośrednio analizowany w systemie FAPA-MS. Takie podejście prowadzi do znacznego obniżenia granic detekcji (nawet o kilka rzędów wielkości w porównaniu do analizy czystego roztworu analitu) oraz zwiększenia selektywności oznaczania, co zostało wykazane m.in. w analizie pestycydów, takich jak 2,4,5-T oraz 2,4-D, w próbkach środowiskowych. [4, 5].

Podziękowanie: Dziękuję Narodowemu Centrum Nauki za finansowanie badań

1. J. T. Shelley, G. C.-Y. Chan, G. M. Hieftje, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2012, 23, 2, 407–417
2. K. P. Pfeuffer, J. H. Barnes, D. R. J. Miller, G. M. Hieftje, J. T. Shelley, Anal. Chem. 2013, 85, 15, 7512–7518
4. T. Nazim, M. Cegłowski, Sens. Actuators B Chem. 2025, 429, 137302
5. T. Nazim, A. Kubiak, M. Cegłowski, J. Hazard. Mater. 2024, 467, 133661



Turbidymetryczna analiza efektywności metod elektrochemicznych w usuwaniu mikroplastików ze ścieków przemysłowych

^{a,b,c}Magdalena Bilińska, ^{a,b,c}Magdalena Sobczak, ^{a,b,c}Lucyna Bilińska, ^{a,b}Marta Gmurek

^a Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź

^b Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka,
ul. Wólczańska 213, 93-005 Łódź

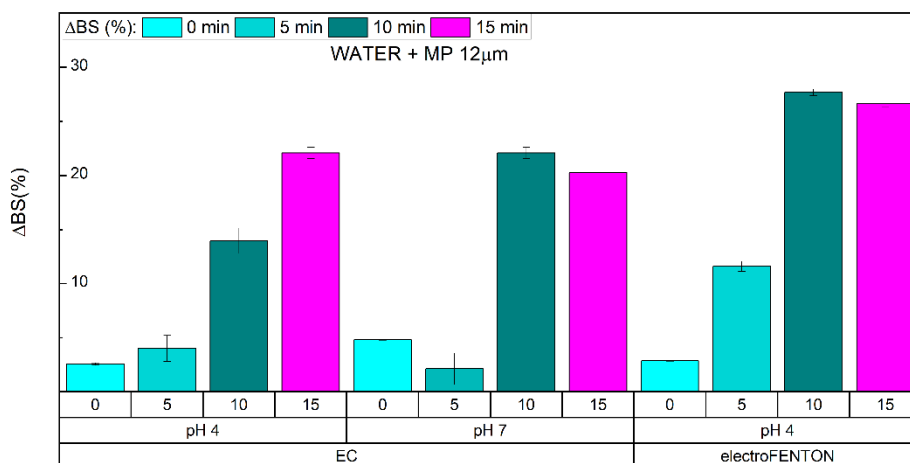
^cZakład Włókienniczy Biliński sp.j, ul. Mickiewicza 29, 95-050 Konstantynów Łódzki

Mikroplastiki, czyli cząstki plastiku o rozmiarze poniżej 5 mm, stanowią poważne zagrożenie dla środowiska wodnego i lądowego oraz zdrowia ludzi. Ze względu na swoją trwałość i zdolność do adsorbowania substancji toksycznych, mogą kumulować się w organizmach żywych i przenikać do łańcucha pokarmowego. W obliczu rosnącej obecności mikroplastików w ekosystemach, badania nad ich źródłami, transportem i metodami usuwania stają się kluczowe dla ochrony środowiska i opracowania skutecznych technologii oczyszczania.

W ramach badań nad skutecznością usuwania mikroplastików (MP) ze ścieków włókienniczych, zastosowano dwie elektrochemiczne metody oczyszczania: elektrokoagulację (EC) oraz proces electro-Fentona (EF). Eksperymenty przeprowadzono zarówno w symulowanych zawiesinach wodnych zawierających MP o wielkości 12 μm , jak i w rzeczywistych ściekach przemysłowych. Skuteczność procesów oceniano na podstawie zmiany parametru ΔBS [%], który odzwierciedla stopień destabilizacji i flokulacji zawiesiny mikroplastików w czasie.

W symulowanych próbkach wody zawierających MP przy pH 4, metoda electro-Fenton osiągnęła wartość $\Delta\text{BS} = 26,61\%$ po 15 minutach, podczas gdy elektrokoagulacja uzyskała 22,08%. Różnica w efektywności była jeszcze wyraźniejsza w przypadku rzeczywistych ścieków tekstylnych – EF osiągnęła $\Delta\text{BS} = 9,38\%$, a EC jedynie 0,92%, co wskazuje na brak separacji faz w tym drugim przypadku. Oznacza to, że tylko metoda EF była skuteczna w destabilizacji zawiesiny MP w warunkach rzeczywistych.

Podsumowując, electro-Fenton (EF) okazał się bardziej efektywną metodą usuwania mikroplastików ze względu na synergiczne działanie koagulacji i reakcji utleniania z udziałem rodników hydroksylowych. To połączenie umożliwia jednoczesne utlenianie powierzchni MP i ich flokulację, co znacznie zwiększa skuteczność procesu separacji.



Rys. 1. Porównanie skuteczności elektrokoagulacji i metody electro-Fenton w usuwaniu mikroplastików (12 μm) ze środowiska wodnego w różnych warunkach pH i czasie reakcji

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane z funduszy Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach grantu LIDER13/0140/2022.

Oznaczanie aldehydów i ketonów fenolowych w roślinach leczniczych metodą Bio-DLLME-HPLC-FLD

Marta Hryniewicka, Joanna Gościowska, Barbara Leśniewska

Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii,
Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej, Zakład Analiz Farmaceutycznych
i Żywności, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok, martah@uwb.edu.pl

Aldehydy i ketony fenolowe są ważnymi metabolitami wtórnymi w roślinach leczniczych. Cechują się działaniem przeciwutleniającym, przeciwzapalnym i przeciwdrobnoustrojowym. Wpływają na kształtowanie cech sensorycznych żywności, takich jak barwa, smak, gorycz i aromat, a także wykazują właściwości konserwujące [1]. Związki te mogą pełnić rolę markerów jakości oraz autentyczności produktu. Oznaczanie zawartości aldehydów i ketonów fenolowych w żywności odgrywa istotną rolę w ocenie jakości surowców zielarskich, standaryzacji preparatów roślinnych oraz w prowadzeniu badań farmakologicznych i chemotaksonomicznych.

Celem badań było opracowanie nowej metody oznaczania wybranych aldehydów (waniliny, aldehydu syringowego) i ketonów fenolowych (acetowanilonu, acetosyringonu) z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną (HPLC-FLD). Detektor ten zapewnia bardzo wysoką czułość i selektywność umożliwiając wykrywanie śladowych ilości substancji, nawet na poziomie pikogramów. Do wydzielania badanych związków z naparów roślin leczniczych zastosowano mikroekstrakcję dyspersyjną ciecz-ciecz z użyciem biosurfaktantów (Bio-DLLME). Podczas badań stosowano surfaktynę, naturalny związek powierzchniowo czynny pozyskiwany z bakterii *Bacillus subtilis*. Surfaktyna wykazuje szereg korzystnych właściwości, takich jak niska toksyczność, biodegradowalność oraz stabilność termiczna, co czyni ją atrakcyjną alternatywą dla klasycznych rozpuszczalników organicznych [2].

W wyniku prowadzonych badań ustalono warunki rozdzielania chromatograficznego analitów metodą HPLC-FLD. Zastosowano kolumnę chromatograficzną z wypełnieniem oktadecylovym C18, izokratyczny przepływ fazy ruchomej składającej się z wody i acetonitrylu w stosunku objętościowym 87:13, z dodatkiem kwasu octowego. Dobrano odpowiednie parametry pracy detektora FLD tj. długość fali wzbudzenia (320 nm) i długości fali emisji (420 nm). Optymalne warunki chromatograficzne zapewniły dobrą rozdzielczość oznaczanych związków podczas 30-minutowej analizy. Opracowana metoda Bio-DLLME-HPLC-FLD charakteryzuje się wysokimi współczynnikami wzbogacenia analitów: 34 dla waniliny, 65 dla aldehydu syringowego, 69 dla acetowanilonu oraz 87 dla acetosyringonu. Współczynniki zmienności metody mieściły się w zakresie od 1,4% do 2,0%. Najniższą granicę wykrywalności otrzymano dla aldehydu syringowego ($LOD=4,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), natomiast najniższą wartość granicy oznaczalności otrzymano dla waniliny i aldehydu syringowego ($LOQ=1,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Opracowaną procedurę zastosowano do oznaczania aldehydów i ketonów fenolowych w naparach ziołowych otrzymanych z tymianku właściwego, szalwii lekarskiej oraz melisy lekarskiej. Spośród badanych związków najwyższą zawartość stanowił acetowanilon w naparze z tymianku ($118,9 \pm 1,2 \text{ } \mu\text{g/g}$, $n=3$).

Bio-DLLME-HPLC-FLD to nowoczesna i bardzo czuła metoda analityczna oznaczania aldehydów i ketonów fenolowych w surowcach roślinnych. Łączy zalety szybkiej mikroekstrakcji z wykorzystaniem biokomponentów naturalnych i wysokorozdzielczej chromatografii cieczowej z selektywną detekcją fluorescencyjną, dzięki czemu może być przeznaczona do badań fitochemicznych i kontroli jakości surowców zielarskich.

Podziękowanie: Badania finansowane były przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu Miniatura 7 nr 2023/07/X/ST4/01282.

1. J. Wu, Y.S. Fu, K. Lin i in., Biomed. Pharmacotherapy, 2022, 153, 113339.
2. J. Sharma, D. Sundar, P. Srivastava, Front. in Mol. Biosci., 2021, 8, 727070.

Zawartość akrylamidu w roślinnych zamiennikach mięsa

Dominika Osiecka, Tomasz Majchrzak, Paweł Kubica

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

Roślinne zamienniki mięsa cieszą się rosnącą popularnością jako produkty alternatywne dla wyrobów mięsnych. Są tworzone tak, by smakiem, zapachem, strukturą i zastosowaniem były jak najbardziej zbliżone do produktów mięsnych, takich jak kotlety, kabanosy, kawałki kurczaka, mielone mięso wieprzowe, czy tuńczyk w puszcze. Roślinne zamienniki umożliwiają ograniczenie konsumpcji mięsa, przy jednoczesnym zachowaniu satysfakcji odpowiadającej spożyciu produktów mięsnych. Osiągnięcie odpowiedniej struktury roślinnych zamienników mięsa wymaga poddania ich procesom technologicznym, często wykorzystującym podwyższoną temperaturę i ciśnienie.¹ Takie warunki mogą sprzyjać powstawaniu akrylamidu, klasyfikowanego jako związek potencjalnie rakotwórczy.²

W ramach prezentowanych badań analizie poddano 51 próbek rzeczywistych roślinnych zamienników mięsa na bazie soi, grochu i pszenicy, w celu oznaczenia zawartości akrylamidu. Metoda analityczna wykorzystana podczas badań była oparta na nowatorskiej procedurze ekstrakcji akrylamidu i dwóch innych produktów reakcji Maillarda (5-hydroksymetylofurfuralu i furaneolu) z wykorzystaniem rozpuszczalnika głęboko eutektycznego (ang. *Deep Eutectic Solvent* – DES) na bazie tymolu i eugenolu.³ Ekstrakty poddano analizie z wykorzystaniem chromatografii cieczowej i tandemowej spektrometrii mas. W celu uniknięcia niepożądanego wpływu DESu na aparaturę, zastosowano dodatkowy etap – ekstrakcję wtórną do wodnego roztworu kwasu mrówkowego. Próbkę rzeczywiste zostały podzielone na sojowe, grochowe i pszenne. Dla każdego typu próbek przygotowano osobną krzywą kalibracyjną z odwzorowaniem matrycy. Granica wykrywalności wynosiła odpowiednio 2,1 ng/g dla próbek pszennych, 1,9 ng/g dla sojowych i 1,1 ng/g dla grochowych, podczas gdy współczynnik determinacji R^2 był wyższy od 0,9943.

Spośród 51 próbek roślinnych zamienników mięsa, najłatwiej dostępne okazały się być te na bazie pszenicy (22 próbki), podczas gdy analizie poddano 17 produktów na bazie grochu i 12 na bazie soi. Akrylamid oznaczono w 30 próbkach, z czego 17 z nich było na bazie pszenicy. Najwyższe stężenie oznaczono w próbce odpowiadającej chorizo – 147 ± 11 ng/g. Należy zaznaczyć, że próbki nie zostały poddane żadnej obróbce termicznej.

Niniejszy projekt jest odpowiedzią na niewielką liczbę doniesień naukowych dotyczących zawartości akrylamidu w roślinnych zamiennikach mięsa. Jest to szczególnie istotne ze względu na fakt, że roślinne zamienniki mięsa nie są uwzględnione w zaleceniach Unii Europejskiej dotyczących zawartości akrylamidu. Wyniki badań wskazują na konieczność dalszego zgłębiania i charakterystyki tych produktów, również z uwagi na to, że jest to nowoczesna, wysoko przetworzona żywność.

Projekt został zrealizowany w ramach projektu Radium nr 2/1/2024/IDUB/III.1a/Ra, będącego częścią programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza.

1. O. K. Ozturk et al., *Future Foods*. 2023, 8, 100248
2. S. Singh et al., *IJFST*. 2007, 42, 916-929
3. D. Osiecka et al., *Anal and Bioanal Chem*. 2024, 416, 1117-1126

Porowaty kopolimer na nośniku krzemionkowym jako materiał podwójnego zastosowania - faza stacjonarna do chromatografii jonowej oraz sorbent w dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej

Przemysław Kosobucki, Piotr Ścigalski

*Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Zakład Analityki Żywności i Ochrony Środowiska, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz*

p.kosobucki@pbs.edu.pl

Kontrola stanu środowiska (powietrze, woda, gleby), żywności, procesów technologicznych wymaga stosowania zaawansowanych metod analitycznych. Idealna metoda analityczna powinna być: szybka, powtarzalna, tania oraz dawać jednocześnie informację jakościową i ilościową. Istotnym elementem procedury analitycznej jest etap przygotowania próbki przed końcowym oznaczeniem. W ramach prowadzonych badań wytworzono nowy materiał porowaty MA-BDDE, zbudowany z kopolimeru metyloaminy (MA) i eteru 1,4-butanodiolodiglicydylowego (BDDE) o strukturze dendrymerycznej osadzonego na nośniku krzemionkowym. Otrzymany materiał poddano charakterystyce fizykochemicznej za pomocą TG, FT-IR, ^{13}C oraz ^{29}Si CP/MS NMR a także analizie elementarnej (CHN). Wyniki analiz instrumentalnych potwierdziły założoną strukturę. Zaproponowany materiał można wykorzystać w praktyce laboratoryjnej w dwojaki sposób:

- jako faza stacjonarna w chromatografii jonowej (IC),
- jako sorbent w dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (dSPE).

Kolumna chromatograficzna wypełniona spreparowaną fazą stacjonarną została z powodzeniem wykorzystana do rozdzielania anionów nieorganicznych w próbkach wody. Jego zdolność do izolacji farmaceutyków oceniono prowadząc ekstrakcję pięciu popularnych związków z grupy NLPZ w procesie dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (dSPE). W tej szybkiej, prostej i skutecznej modyfikacji metody SPE sorbent wprowadzany jest bezpośrednio do całej objętości ciekłej próbki. Skuteczność tej metody potwierdzono porównując wyniki z tymi uzyskanymi przy zastosowaniu innych technik ekstrakcyjnych takich jak standardowa SPE czy mikroekstrakcja do fazy stałej.

Mapowanie przestrzenne rozkładu zanieczyszczeń rtęcią w glebie w Łodzi

Damian Kryszczak, Małgorzata Szczesio, Aleksandra Pawlaczyk, Iwona Szyrkowska- Józwik

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, email: damian.kryszczak@dokt.p.lodz.pl*

Gleby miejskie stanowią złożony układ środowiskowy, charakteryzujący się dużą heterogenicznością, zmiennym składem mineralnym oraz ciągłą presją antropogeniczną. Ich struktura i skład odzwierciedlają zarówno naturalne procesy geochemiczne, jak i wpływ działalności człowieka, co czyni je cennym wskaźnikiem stanu środowiska miejskiego. Jednym z istotnych zagrożeń środowiskowych jest akumulacja pierwiastków toksycznych, takich jak rtęć (Hg), która mimo że występuje naturalnie w skorupie ziemskiej – w warunkach miejskich przedostaje się do gleb głównie na skutek emisji antropogenicznych. Rtęć wykazuje dużą trwałość w środowisku, wysoką toksyczność oraz zdolność do bioakumulacji, przez co stanowi poważne zagrożenie zarówno dla organizmów żywych, jak i dla jakości życia w miastach [1,2]. Z uwagi na złożoność procesów wpływających na obecność rtęci w glebie oraz przestrzenną zmienność jej stężeń, coraz większe znaczenie w badaniach środowiskowych odgrywają technologie geoinformacyjne, w tym Systemy Informacji Geograficznej (GIS). GIS umożliwia integrację danych analitycznych z informacją przestrzenną, co pozwala nie tylko na wizualizację wyników w postaci map tematycznych, ale również na identyfikację przestrzennych wzorców zanieczyszczenia i potencjalnych źródeł emisji. W przypadku gleb miejskich, takich jak w Łodzi – mieście o bogatej historii przemysłowej – GIS staje się nie tylko narzędziem wspomagającym badania naukowe, ale także kluczowym elementem oceny wpływu urbanizacji na jakość środowiska. Połączenie danych geochemicznych z analizą przestrzenną umożliwia wielowymiarowe podejście do oceny zanieczyszczeń i ich rozprzestrzeniania się w obrębie zróżnicowanego krajobrazu miejskiego. W Polsce, zgodnie z raportem Global Mercury Assessment za 2015 r., roczna emisja rtęci wyniosła 11 387 kg, z czego 9409 kg pochodziło ze spalania węgla, a 881 kg z produkcji cementu, natomiast zgodnie z syntetycznym raportem Krajowego Ośrodka Bilansowania i Zarządzania Emisjami, w 2022 r. całkowita emisja rtęci wyniosła 6,21 tony [3,4].

W ramach badań przeprowadzono szczegółową analizę gleb powierzchniowych z terenu Łodzi, uwzględniając dane z pięcioletniego okresu (2020–2025). Materiałem badawczym były próbki pobrane z 80 stałych punktów pomiarowych rozmieszczonych równomiernie w różnych częściach miasta, co umożliwiło uchwycenie zmian przestrzennych i czasowych w zakresie obecności rtęci. Taki sposób rozmieszczenia punktów zapewnił reprezentatywność oraz spójność przestrzenną, a stałość lokalizacji pozwoliła na monitorowanie ewentualnych trendów w czasie. Próbkę zostały poddane standaryzowanej procedurze laboratoryjnej obejmującej suszenie w temperaturze pokojowej, przesiewanie przez sito o oczkach 2 mm i homogenizację w moździerzu agatowym. Całkowitą zawartość rtęci oznaczono techniką zimnych par w atomowej spektroskopii absorpcyjnej (CV-AAS) z wykorzystaniem analizatora MA-3000. W celu identyfikacji możliwych źródeł zanieczyszczenia rtęcią oraz oceny ich wpływu na środowisko miejskie przeprowadzono analizę statystyczną z wykorzystaniem oprogramowania Statistica. Dane zostały również poddane analizie przestrzennej z wykorzystaniem Systemu Informacji Geograficznej (GIS). Wizualizacje i analizy wykonano w programie Esri ArcGIS Pro 3.3.2 (Esri Polska sp. z o.o., Warszawa).

1. B. Kluge and G. Wessolek, "Heavy metal pattern and solute concentration in soils along the oldest highway of the world - The AVUS Autobahn," *Environ Monit Assess*, vol. 184, no. 11, pp. 6469–6481, Nov. 2012, doi: 10.1007/S10661-011-2433-8/FIGURES/7.
2. Hanna Jaworska, Joanna Klimek, Assessment of the Impact of a Motorway on Content and Spatial Distribution of Mercury in Adjacent Agricultural Soils, „Minerals”, 2021, nr 11(11) str. 1221.
3. "Global mercury assessment | UNEP - UN Environment Programme." Dostęp: Mar. 20, 2025. [Online].
4. K. Ośrodek Bilansowania *et al.*, "Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 1990-2022. Raport syntetyczny Raport przygotowany przez: Zespół autorski KOBiZE, IOŚ-PIB".

Wpływ inhibitorów nitryfikacji na emisję NH_3 i N_2O w różnych typach gleb - badania inkubacyjne z użyciem nawozów mineralnychGrzegorz Byzdra^a, Katarzyna Chojnacka^b^a SITPChem Puławy ^b Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska. grzegorz.byzdra@pwr.edu.pl.

Efektywność nawozów mineralnych jest kluczowa dla globalnego bezpieczeństwa żywnościowego. Niestety, stosowanie nawozów azotowych wiąże się ze znacznymi stratami azotu (20-27%). W niniejszym badaniu analizowano wpływ inhibitorów nitryfikacji (DMPP, DCD, nitrapiryna) na emisję azotu (NH_3 i N_2O) z dwóch dominujących w Polsce typów gleb: brunatnej i płowej.

Przeprowadzono eksperyment inkubacyjny, badając niezmodyfikowane i zmodyfikowane nawozy Pulan® oraz Pulan Macro® w dawkach odpowiadających rzeczywistemu zastosowaniu. Emisje gazów z powierzchni gleby monitorowano w kontrolowanych warunkach temperatury i wilgotności za pomocą spektrometru FTIR GASMET CX4000. Każdą formułę nawozową badano w trzech powtórzeniach dla każdego typu gleby.

Wyniki wykazały, że inhibitory nitryfikacji znacząco zmniejszyły emisję N_2O , jednocześnie zwiększając emisję NH_3 we wczesnej fazie eksperymentu. W glebie brunatnej nawozy Pulan® z inhibitorami, zwłaszcza z DMPP, powodowały zwiększoną emisję amoniaku w dniach 1-6 w porównaniu do nawozu niezmodyfikowanego. Odnotowano również znaczne zmniejszenie emisji N_2O (o 30-70%) dla wszystkich zmodyfikowanych formułacji nawozowych w porównaniu do nawozu niezmodyfikowanego.

Podobne zależności zaobserwowano w glebie płowej, gdzie różnice w czasie występowania pików emisji można przypisać odmiennym właściwościom fizykochemicznym gleby. Potwierdza to, że proces nitryfikacji zachodzi z różną szybkością w glebach o zróżnicowanym składzie granulometrycznym i właściwościach fizykochemicznych.

Badanie potwierdza, że inhibitory nitryfikacji skutecznie hamują aktywność bakterii nitryfikacyjnych, co skutkuje mniejszą produkcją azotanów i niższą emisją N_2O . Wyniki sugerują, że inhibitory nitryfikacji mogą skutecznie redukować straty azotu i emisje gazów cieplarnianych, jednak ich efektywność zależy od właściwości fizykochemicznych gleby.

Niniejsze badanie podkreśla potencjał zmodyfikowanych nawozów w poprawie efektywności wykorzystania azotu i łagodzeniu ich wpływu na środowisko w praktykach rolniczych. Wprowadzenie tych nawozów może zwiększyć efektywność wykorzystania azotu przez rośliny i zredukować negatywny wpływ na środowisko, zwłaszcza w regionach o glebach podatnych na straty azotu.

Podziękowania: Autorzy dziękują Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych za udostępnienie aparatury badawczej oraz materiałów do przeprowadzenia eksperymentów inkubacyjnych.

1. Zerulla, W., Barth, T., Dressel, J., et al., Biol. Fertil. Soils 2001, 34, 79-84
2. Liu, C., Wang, K., Zheng, X., Biogeosciences 2013, 10, 2427-2437
3. Kabała, C., Soil Sci. Annu. 2023, 74, 1-3
4. K. Abdallah, S. C. Stock, F. Heeger, M. Koester, F. Nájera, F. Matus, C. Merino, S. Spielvogel, A. A. Gorbushina, Y. Kuzyakov, M. A. Dippold, Front. Soil Sci. 2022, 2, 817641
5. W. Neels, A. Jhala, V. Jin, S. Patel, B. Maharjan, J. Iqbal, Soil Sci. Soc. Am. J. 2024, 88, 2090
6. J. Zhang, Y. Liu, J. Dong, Agriculture 2023, 13, 245
7. P. Carrión-Mero, J. Malavé-Hernández, J. Solórzano, J. Martínez-Angulo, F. Morante-Carballo, Int. J. Sustain. Dev. Plan. 2024, 19, 3377

Wpływ cieczy jonowej zawierającej naturalne składniki na rośliny uprawne

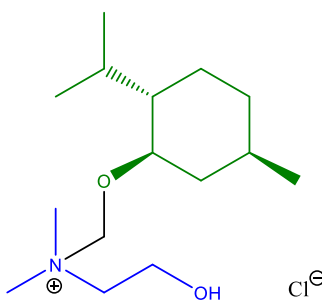
Robert Biczak¹, Joanna Feder-Kubis², Barbara Pawłowska¹¹Wydział Nauk Ścisłych Przyrodniczych i Technicznych, Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie

Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

²Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

r.biczak@ujd.edu.pl

Ciecze jonowe (ILs) stanowią dużą i zróżnicowaną grupę związków chemicznych, które od przeszło dwudziestu lat przyciągają uwagę środowiska naukowego. Dzięki niemal nieograniczonej liczbie kombinacji połączeń kation – anion, możliwe jest projektowanie związków o ściśle określonych właściwościach fizycznych, chemicznych i biologicznych. Niestety, niektóre z tych substancji wykazują negatywny wpływ na środowisko. Z tego powodu obecnie prowadzi się liczne badania mające na celu opracowanie cieczy jonowych, które będą przyjazne dla środowiska, a nawet będą wykazywały korzystny wpływ na różne elementy środowiska naturalnego. To w połączeniu z ich pożądanymi właściwościami sprawi, że będą one mogły znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu oraz rolnictwie, technologii żywności, farmacji czy medycynie [1-3].



Rys. 1. Chlorek [2-hydroksyetylo]dimetylo -[(1R,2S,5R)-(-)-mentoksymetylo]amoniowy

W prezentowanych badaniach dokonano oceny wpływu chlorku [2-hydroksyetylo]dimetylo -[(1R,2S,5R)-(-)-mentoksymetylo]amoniowego ($C_{15}H_{32}NO_2Cl$) na wzrost rozwój pszenicy (*Triticum aestivum* L.) i kukurydzy (*Zea mays* L.). Badania przeprowadzone zostały w hali wegetacyjnej zgodnie z wytycznymi przewodnika OECD/OCDE 208/2006.

Uzyskane wyniki wskazują, że badany związek w niskich stężeniach wykazuje pozytywny wpływ na wczesne stadia wzrostu i rozwoju zbóż wykorzystanych w eksperymencie wazonowym. Jednak zastosowanie zbyt dużych stężeń badanej cieczy jonowej miało negatywny wpływ na siewki pszenicy i kukurydzy.

Podziękowanie: Badania sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki – OPUS 19 2020/37/B/NZ9/04201.

Literatura

1. A. Parus, O. Zdebelak, i wsp. J. Mol. Liq. 2023, 370, 120981.
2. R. Shan, R. Zhang, i wsp. Green Chem. Eng. 2025, 6 249–262.
3. L. Chu, X. Hou, X. Song, X. Zhao. Chemosphere 2022, 298, 134273.

Zmiany w strukturze mikrocząstek polietylenu i polichlorku winylu podczas procesu ozonowania

Joanna Świetlik¹, Marta Magnucka¹, Marcelina Przybył¹, Bartosz Świątczak¹,
Ewelina Gacka², Lilla Fijołek¹

¹*Zakład Analityki Chemicznej i Środowiskowej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

²*Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614, Poznań, Polska*

lilla@amu.edu.pl

Polietylen (PE) i polichlorek winylu (PVC) to jedne z najpopularniejszych tworzyw sztucznych, szeroko wykorzystywane m.in. w budowie systemów uzdatniania i dystrybucji wody pitnej. W wyniku ich degradacji do środowiska wodnego, w tym do wód uzdatnianych uwalniane są cząstki mikro- i nanoplastiku stanowiące realne zagrożenie dla zdrowia ludzi. Jak dotąd niewiele jednak wiadomo jakim przemianom ulegają mikrofragmenty tych tworzyw pod wpływem silnych utleniaczy stosowanych w technologii uzdatniania wody.

W niniejszym badaniu analizowano wpływ ozonowania na strukturę chemiczną mikrocząstek PE i PVC. Proces przeprowadzono przy użyciu nowych, rozdrobnionych tworzyw przeznaczonych do transportu wody pitnej w sekwencyjnym reaktorze wsadowym. Analizowano wpływ dawki utleniacza na zmianę struktury chemicznej mikroplastików za pomocą ATR-FTIR, spektroskopii Ramana oraz SEM/EDS. Zaobserwowano, że znacznie większą podatnością na reakcję z ozonem charakteryzuje się PVC, co potwierdziło wyższe zużycie O₃ na jednostkę masy tworzywa w porównaniu z PE. Wraz ze wzrostem dawki następował stopniowy wzrost ilości O₃ zużytego w reakcji z PE, podczas gdy dla PVC przy wyższych dawkach zużycie utleniacza hamowało. Analizy spektroskopowe wykazały zmiany w strukturze chemicznej zarówno polietylenu, jak i polichlorku winylu, manifestujące się wzrostem sygnałów pochodzących od wiązań karbonylowych i karboksylowych w obu utlenionych materiałach. Na widmach PVC wyraźnie widoczne było również tworzenie innych grup zawierających tlen, których intensywność wzrastała wraz ze wzrostem dawki O₃, co wskazuje na znaczną hydrofilizację powierzchni tworzywa. Odnotowano też powstawanie defektów w łańcuchach szkieletowych PVC zachodzące na skutek ich dehydrogenacji.

Zachodzące pod wpływem ozonowania zmiany w strukturze PE i PVC mogą prowadzić do przyspieszonej degradacji tworzyw skutkującej uwalnianiem do wody cząstek zaliczanych do nanoplastików. Z drugiej strony generowanie na powierzchni mikrofragmentów PE i PVC grup funkcyjnych zawierających tlen może potencjalnie zwiększyć efektywność ich usuwania np. w procesie koagulacji.

Wpływ czynników utleniających na degradację ofloksacyny

Alicja Gackowska, Weronika Piotrowska, Waldemar Studziński, Kacper Holer

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Zakład Analityki Żywności i Ochrony Środowiska, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

alicja.gackowska@pbs.edu.pl

Ofloksacyna jako antybiotyk trzeciej generacji znalazła zastosowanie w leczeniu infekcji dróg moczowych, przewodu pokarmowego i skóry na całym świecie [1]. Należy do grupy fluorochinolonów, cechuje się wysoką trwałością chemiczną i biologiczną, co sprawia, że stanowi trudne do usunięcia zanieczyszczenie środowiskowe. Ponieważ tylko częściowo jest metabolizowana, w postaci farmakologicznie aktywnej wydalana z organizmu trafia do ścieków komunalnych. Udowodniono, że związek ten nie ulega biodegradacji i jest odporny na konwencjonalne metody oczyszczania ścieków. Stwierdzono, że w ściekach oczyszczonych występuje w zakresie stężeń od 0,005 do 31,7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}$ [2]. Z powodu niewystarczającej wiedzy o losach środowiskowych ofloksacyny i jej wpływie na organizmy żywe, w 2022 roku związek ten został wpisany na listę substancji obserwowanych [3]. Badania związane z identyfikacją produktów transformacji ofloksacyny i ich ekotoksykologiczną oceną mogą dostarczyć niezbędnej wiedzy jednostkom odpowiedzialnym za określanie dopuszczalnych poziomów stężeń zanieczyszczeń oraz za wyznaczaniem kierunków działań związanych z minimalizacją dróg transportu szkodliwych substancji do środowiska. Powszechnie stosowane metody usuwania problematycznych zanieczyszczeń występujących w ściekach opierają się na zaawansowanych procesach utleniania z udziałem związków generujących silnie reaktywne rodniki hydroksylowe. W celu dostarczenia informacji jakie produkty mogą powstawać na drodze utleniania ofloksacyny i jaka jest skuteczność zastosowanych procesów przeprowadzono badania z udziałem promieniowania UV, nadtlenu wodoru i UV oraz układu Fentona i foto-Fentona. Celem długofalowym było dokonanie oceny potencjału zastosowanych układów jako innowacyjnych i zrównoważonych technologii oczyszczania wód i ścieków. Porównano skuteczność procesów i dokonano analizy produktów transformacji ofloksacyny. Badania wykazały, że ofloksacyna trudno ulega degradacji. Cząsteczka zawiera atom fluoru, pełniący istotną rolę stabilizującą. Wiązanie między atomem węgla, a fluorem w pierścieniu aromatycznym jest bardzo silne, przez co jego zerwanie w warunkach środowiskowych jest mało prawdopodobne. Zastosowanie zaawansowanych procesów utleniania znacznie zwiększa szanse na degradację ofloksacyny w ściekach. Jednak należy wziąć pod uwagę, iż istnieje prawdopodobieństwo, że produkty transformacji mogą być równie niebezpieczne, jak sam związek macierzysty. W badanych warunkach najlepsze rezultaty oksydacyjne uzyskano dla procesu z udziałem foto-Fentona. Istotne znaczenie mają stężenia stosowanych reagentów i pH środowiska.

pusta linia, interlinia pojedyncza, odstępy przed 0 pkt., po 3 pkt.

1. A.R.D. Ahmad, S.S.Imam; R. Adnan, W.D.Oh, A.F. A. Latip, A.A.D.Ahmad Int. J. Bio. Macromol Pol. J. Chem. 2023, 229, 838-848
2. R. Changotra, J.P. Guin, S.A. Khader, L. Varshney, A. Dhir, Chem. Eng.J. 2029, 356, 973-984
3. Commission Implementing Decision (EU) 2022/1307

Zanieczyszczenie wód związkami z grupy PFAS – wyzwanie dla środowiska

Magdalena Herok*, Hanna Barchańska**, Monika Partyka***

* *Wspólna Szkoła Doktorska Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny
ul. B. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice,*

** *Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej,
Analitycznej i Elektrochemii, ul. B. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice*

*** *i2 Analytical Ltd. Sp. z o. o. oddział w Polsce, ul. Pionierów 39, 41-711 Ruda Śląska
magdalena.herok@polsl.pl*

PFAS (Per- and PolyFluoroAlkyl Substances) należą do grupy związków określanych mianem „wieczne chemikalia”. W jej skład wchodzi setki, a nawet tysiące substancji całkowicie wytworzonych przez człowieka.

Od czasu ich opracowania oraz pierwszej syntezy na początku XX wieku, są szeroko stosowane w różnych gałęziach przemysłu oraz gospodarki, jak na przykład opakowania żywności, nieprzywierające powłoki, tekstylia, środki ognioodporne oraz powłoki wodoodporne.

Ze względu na unikalne właściwości fizyczne oraz chemiczne są bardzo stabilne w środowisku oraz trudno ulegają degradacji. Negatywnie wpływają na środowisko oraz zdrowie ludzi. Co więcej, część związków z grupy PFAS została zakwalifikowana do związków potencjalnie kancerogennych. Związki te występują w środowisku na niskich oraz bardzo niskich poziomach, stanowiąc wyzwanie analityczne. Do oceny poziomów ich obecności, stosowane są nowoczesne techniki analityczne, wśród których najczęściej stosowaną jest sprzężenie LC-MS/MS.

Praca stanowi przegląd aktualnego stanu wiedzy na temat PFAS – ich występowania, zagrożeń zdrowotnych oraz trudności analitycznych, które napotykają współczesne laboratoria. Zwrócono również uwagę na zmieniające się uwarunkowania legislacyjne oraz perspektywy ograniczania obecności PFAS w przyszłości.

Podziękowania: Praca współfinansowana z programu Doktorat Wdrożeniowy Nr SD/SDW/008-03/2024, w ramach programu Ministra Nauki pn. „Doktorat wdrożeniowy 2024”



Porównanie skuteczności działania kompozytu hydrożelowego z naturalnym absorbentem celulozowym do hydrożelu syntetycznego stosowanego w rolnictwie

Sławomir Kaczmarek, Robert Pietrzak

Uniwersytet im Adama Mickiewicza w Poznaniu,

Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,

slakac1@amu.edu.pl

W ostatnich latach hydrożele zyskały szerokie zainteresowanie w kontekście zastosowań w rolnictwie, medycynie, farmacji oraz inżynierii środowiska, głównie ze względu na ich wyjątkową zdolność do wiązania i magazynowania dużych ilości wody – sięgającą nawet 200–600 g wody na 1 g hydrożelu. Początkowo uważano, że hydrożele są bezpieczne dla środowiska i człowieka, ponieważ ich rozkład prowadził do powstania nieszkodliwych produktów: dwutlenku węgla, wody oraz prostej materii organicznej. Jednak w ostatnim czasie pojawiły się hipotezy sugerujące, że w procesach degradacji hydrożeli zachodzących w glebie mogą powstawać związki o strukturach przypominających mikrotworzywa sztuczne (mikroplastiki). Choć są to na razie jedynie przypuszczenia, wskazują one na potrzebę dalszych badań oraz intensyfikację prac nad modyfikacjami hydrożeli z wykorzystaniem naturalnych, biodegradowalnych absorbentów wody. W kontekście rosnącego zapotrzebowania na rozwiązania zrównoważone, kompozyty hydrożelowo-celulozowe oferują atrakcyjną alternatywę dla trudniej degradowalnych polimerów syntetycznych. Co istotne, zastosowanie celulozy pozwala również na znaczne obniżenie kosztów produkcji kompozytu poprzez redukcję udziału droższych komponentów hydrożelowych bez pogorszenia parametrów użytkowych.

W badania sprawdzono również wpływ celulozy na właściwości funkcjonalne kompozytów w szczególności na kontrolę tempa uwalniania wody. Wskazano, że struktura hydrożelu modyfikowana celulozą pozwala na bardziej równomierne i stopniowe oddawanie wilgoci, co znajduje zastosowanie m.in. w rolnictwie precyzyjnym.

W związku z powyższym coraz większą uwagę poświęca się opracowywaniu kompozytów hydrożelowych modyfikowanych naturalnymi komponentami, przede wszystkim celulozą – tanim, odnawialnym i łatwo dostępnym biopolimerem roślinnym. Omówiono wieloaspektowe korzyści wynikające z dodatku celulozy, w tym poprawę właściwości mechanicznych (większa odporność na ściskanie), zwiększenie trwałości materiału, rozszerzenie możliwości aplikacyjnych przez granulowanie lub wbudowanie w granule nawozowe.

Podkreślono również pozytywny wpływ celulozy na środowiskowy profil kompozytów – zwiększenie biodegradowalności oraz zmniejszenie długoterminowego wpływu na glebę i ekosystem. Dodatkowo, dzięki możliwości zastąpienia części syntetycznych składników celulożą, kompozyty stają się bardziej ekonomiczne. Przedstawiono także aspekt funkcjonalny – równomierne i stopniowe uwalnianie wody, co jest szczególnie istotne w zastosowaniach rolniczych. Ostatecznie, zastosowanie celulozy w kompozytach hydrożelowych stanowi racjonalny kierunek rozwoju materiałów zgodnych z zasadami zrównoważonego rozwoju i gospodarki cyrkularnej.

**Skorupy orzechów jako skuteczne biosorbenty stosowane
do oznaczania benzofenonów w próbkach wody**Izabela Narloch, Grażyna Wejnerowska, Przemysław Kosobucki*Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład
Analityki Żywności i Ochrony Środowiska, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz**przemyslaw.kosobucki@pbs.edu.pl*

Filtry promieniochronne (UV) to substancje chemiczne szeroko stosowane w produktach kosmetycznych i farmaceutycznych. Celem ich stosowania jest ochrona ludzkiej skóry przed negatywnymi skutkami wywoływanymi przez promieniowanie UV-A oraz UV-B [1]. Jednymi z powszechnie stosowanych filtrów UV są benzofenony. Substancje te stanowią coraz poważniejszy problem środowiskowy ze względu na ich coraz częstsze wykrywanie w wodzie oraz biocie morskiej [2]. Ze względu na możliwość narażenia ludzi na niekorzystne skutki ich występowania w środowisku, istotne jest ciągle monitorowanie oraz kontrolowanie środowiska wodnego pod kątem ich zawartości. Większość metod stosowanych do oznaczania tych zanieczyszczeń organicznych z matrycy wodnej bazuje na technikach ekstrakcyjnych, które wykorzystują syntetyczne materiały sorpcyjne. Natomiast, w związku z szybkim rozwojem Zielonej Chemii Analitycznej, coraz częściej zastępuje się ten rodzaj sorbentów materiałami pochodzenia naturalnego. Biosorbenty te są nietoksyczne, odznaczają się niską ceną, wysoką pojemnością sorpcyjną, biodegradowalnością, i szeroką dostępnością [3]. Z wymienionych względów są one coraz częściej stosowane przy opracowywaniu nowych metod analitycznych pozwalających na oznaczanie zanieczyszczeń w środowisku wodnym.

W prezentowanej pracy przedstawiono metodę analityczną do oznaczania wybranych benzofenonów w próbkach wody z zastosowaniem skorup orzechów jako skutecznych biosorbentów. W tym celu zastosowano odpowiednio przygotowane skorupy orzechów włoskich, laskowych, ziemnych i pistacji. Proponowana metoda została zoptymalizowana (etap sorpcji oraz desorpcji analitów), poddana walidacji oraz oceniana za pomocą narzędzia oceny zieloności AGREEprep. Otrzymane wysokie wyniki odzysków (od 59 do 117%) wskazują, że skorupy orzechów mogą być stosowane jako tanie, wydajne oraz przyjazne dla środowiska biosorbenty wykorzystywane w rutynowych metodach oznaczania zanieczyszczeń środowiska w matrycach wodnych [4]. Uzyskany wynik ekologiczności (0.54) za pomocą narzędzia AGREEprep pozwala na stwierdzenie, że opracowana metoda analityczna wykazuje „zielony” charakter – jest ekologiczna, szybka oraz tania.

1. Y. Ya-Nan, Y. Wang, H. Zheng, Y. Gao, T. Zhang, K. Kannan, *Eco-Environ. Health* 2024, 3, 30-44.
2. J. F. Mao, W. Li, C. N. Ong, Y. He, M.C. Jong, K. Y. H. Gin, *Environ. Int.* 2022, 167, 107405.
3. S. Singh, V. Kumar, S. Datta, D. S. Dhanjal, K. Sharma, J. Samuel, J. Singh, *Sci. Total Environ.* 2020, 709, 135895.
4. I. Narloch, G. Wejnerowska, P. Kosobucki, *Materials* 2024, 17, 5128.

Badanie zawartości wybranych metali w wyłokach oleistych (makuchach) różnego pochodzenia

Maria Kowalska, Klaudia Chojnicka

Politechnika im Jana i Jędrzeja Śniadeckich

maria.kowalska@pbs.edu.pl

Wyłoki z nasion roślin oleistych (makuchy) stanowią produkt uboczny procesu tłoczenia oleju z takich surowców jak słonecznik, rzepak, mak czy len. Dotychczas były one wykorzystywane głównie jako dodatek do pasz dla zwierząt gospodarskich, ze względu na wysoką wartość odżywczą. W ostatnich latach zwrócono uwagę na ich potencjał jako substrat w produkcji antybiotyków, witamin, enzymów, pigmentów oraz jako źródło przeciwutleniaczy [1,2]. Makuch powstający w wyniku ekstrakcji oleju z nasion roślin oleistych jest ważnym źródłem białka, węglowodanów i związków fenolowych. Ponadto powstała biomasa zawiera w swoim składzie znaczne ilości makroelementów oraz mikroelementów. Skład pierwiastkowy tych produktów jest różnorodny i zależy między innymi od rodzaju przetwarzanego surowca.

Celem niniejszej pracy było oznaczenie zawartości wybranych pierwiastków, czyli żelaza, miedzi, cynku, manganu, magnezu, niklu, ołowiu, kobaltu, kadmu i chromu w trzech rodzajach makuchów: z maku białego, maku niebieskiego i słonecznika. Analizy przeprowadzono przy użyciu atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizerem płomieniowym (AAS- z ang. Atomic Absorption Spectrometry). Proces przygotowania próbek do badań obejmował mineralizację zarówno metodą moką, jak i suchą. Wyniki badań wykazały, że wszystkie analizowane makuchy zawierały istotne ilości pierwiastków należących do grupy makro- i mikroelementów. Na podstawie badań stwierdzono, że ilość oznaczonych pierwiastków jest różna w zależności od zastosowanego surowca. Zauważono również, że sposób mineralizacji ma wpływ na ilość oznaczanych metali w próbach. Stwierdzono, że we wszystkich trzech badanych rodzajach maków najniższą pierwiastkową zawartość miedzi, a największą magnezu. We wszystkich badanych próbach nie stwierdzono obecności metali ciężkich takich jak: nikiel, ołów, kobalt, kadm oraz chrom.

1. S. Sady, Wyłoki aronii jako komponent innowacyjnych osłonek jadalnych. Poznań, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, 2023. 190s.
2. A. Petraru, S. Amariei, 'A. Petraru, S. Amariei, Appl. Sci. 2020 , 10 (21), 7432.

Popiół HOFA jako faza sorpcyjna w technice SPE i jej zastosowanie w oznaczeniach bisfenolu A w matrycach wodnych metodą chromatografii HPLC

Witold Krumplewski¹, Dorota Paluch², Iwona Rykowska¹, Robert Pietrzak²

¹ Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

² Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

witkru@st.amu.edu.pl

Popiół, powstający podczas spalania ciężkich frakcji ropy naftowej (*ang. heavy oil fly ash - HOFA*), jest niebezpiecznym odpadem przemysłowym, wytwarzanym na całym świecie w milionach ton m.in. w rafineriach, elektrowniach, oraz zakładach odsalania wody. Oprócz węgla, który jest głównym jego elementarnym składnikiem (ok. 85%), zawiera również metale: V, Ni, Fe, Zn, Co, Cu, Cr, Cd, Sn, Pb, Mn i As. Popiół składowany na wysypiskach powoduje w rezultacie zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi. Zatem z punktu widzenia ochrony środowiska bardzo ważne są badania mające na celu opracowania metod jego przetwarzania i praktycznego zastosowania w technologiach przemysłowych. Obecnie popiół HOFA jest wykorzystywany do pozyskiwania wartościowych metali (zwłaszcza wanadu i niklu) oraz jako składnik kompozytów polimerowych i dodatek do materiałów budowlanych. Z uwagi na dużą zawartość węgla pierwiastkowego, z popiołu HOFA można otrzymać węgiel aktywny w procesie wysokotemperaturowej aktywacji fizycznej ditlenkiem węgla lub parą wodną¹.

W przeprowadzonych badaniach sprawdzono możliwość wykorzystania aktywowanego fizycznie popiołu HOFA jako fazy sorpcyjnej w technice SPE, w celu wzbogacenia i oznaczenia metodą HPLC bisfenolu A (BPA) w matrycy wodnej. BPA jest syntetyczną substancją organiczną stosowaną głównie jako monomer do syntezy materiałów polimerowych, które są składnikami powłok ochronnych metalowych puszek i nakrętek butelek przeznaczonych do kontaktu z żywnością. BPA może zaburzać produkcję, funkcjonowanie i aktywność hormonów endogennych, powodując nieprawidłowości w pracy przysadki mózgowej. Z uwagi na negatywny wpływ na funkcjonowanie organizmu człowieka, istnieje potrzeba wykrywania i oznaczania BPA w środowisku².

Ługowany w kwasie siarkowym (VI) w temperaturze pokojowej, popiół HOFA poddawano procesowi aktywacji fizycznej. Procesy aktywacji fizycznej przeprowadzano ditlenkiem węgla w piecu rurowym w temperaturze 900°C i 1000°C w czasie 3h z narostem temperatury 10°C/min i szybkością przepływu CO₂ 170 mL/min. Aktywowany popiół umieszczano w kolumnkach SPE i przeprowadzano procesy ekstrakcji bisfenolu A z wodnego roztworu do fazy stałej. Desorbowany rozpuszczalnikiem organicznym analit oznaczano metodą HPLC. Zbadano wpływ na odzysk analitu: masy sorbentu, objętości i rodzaju eluentu, jak również wpływ pH, siły jonowej i objętości roztworu zawierającego sorbowany analit. Dla optymalnych parametrów procesów sorpcji odzysk bisfenolu A zawierał się w przedziale od 75% do 97%.

Otrzymane wartości odzysków wskazują na możliwość zastosowania popiołu HOFA jako taniej alternatywy dla kosztownych nanomateriałów węglowych, stosowanych jako fazy sorpcyjne w technice SPE wykorzystywanej w oznaczeniach bisfenolu A w matrycach wodnych.

1. Basha, S. I.; Aziz, A.; Maslehuiddin, M.; Ahmad, S.; Hakeem, A. S.; Rahman, M. M. Characterization, Processing, and Application of Heavy Fuel Oil Ash, an Industrial Waste Material – A Review. *Chem. Rec.* **2020**, 20 (12), 1568–1595.

2. Sun, F.; Kang, L.; Xiang, X.; Li, H.; Luo, X.; Luo, R.; Lu, C.; Peng, X. Recent Advances and Progress in the Detection of Bisphenol A. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, 408 (25), 6913–6927.

Optymalizacja metody LC-MS/MS do oznaczania lignanów typu *Schisandra* w owocu cytryńca chińskiego (*Schisandra chinensis*)

Agnieszka Krzyszczak-Turczyn¹, Ilona Sadok¹, Paweł Kubica², Agnieszka Szopa²

¹ Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II, Wydział Medyczny, Instytut Nauk Biologicznych, Katedra Chemii Biomedycznej i Analitycznej

² Uniwersytet Jagielloński, Wydział Farmaceutyczny, Katedra Biotechnologii Roślin i Grzybów Leczniczych
agnieszka.krzyszczak@kul.pl

Lignany dibenzocyklooktadienowe, tzw. lignany typu *Schisandra*, to specyficzna grupa związków bioaktywnych, naturalnie występujących niemal wyłącznie w owocach cytryńca chińskiego (*Schisandra chinensis*) oraz innych gatunkach z rodzaju *Schisandra*. Związki te wykazują wielokierunkowe działanie biologiczne, w tym przeciwnowotworowe, przeciwutleniające, przeciwzapalne i neuroprotektoryjne. W badaniach wykazano ich potencjalną skuteczność w ochronie układu nerwowego przed chorobami neurodegeneracyjnymi, takimi jak: udar mózgu, choroba Alzheimera, choroba Parkinsona czy stwardnienie rozsiane [1,2]. Owoc cytryńca chińskiego (*Schisandrae chinensis fructus*) to uznany surowiec farmakopealny, bogaty nie tylko w lignany ale też polisacharydy, kwasy organiczne, związki fenolowe i witaminy, co czyni go istotnym obiektem badań fitochemicznych [1,2].

Celem badań była optymalizacja metody LC-MS/MS umożliwiająca jednoczesne oznaczanie 23 lignanów. W skład panelu oznaczanych związków wchodziły: 6-O-Benzoylgomizyna O (CAS: 130405-40-2), Anwulignan (CAS: 107534-93-0), Epigomizyna O (CAS: 73036-31-4), Franginsin A2 (CAS: 112652-46-7), Gomizyna A (CAS: 58546-54-6), Gomizyna D (CAS: 60546-10-3), Gomizyna G (CAS: 62956-48-3), Gomizyna J (CAS: 66280-25-9), Gomizyna N (CAS: 69176-52-9), Gomizyna O (CAS: 72960-22-6), Kwas mezodihydrogwajaretowy (CAS: 66322-34-7), Likarin A (CAS: 23518-30-1), Pregomizyna (CAS: 66280-26-0), Rubrisandryna A (CAS: 919289-30-8), Rubryfloryna A (CAS: 460090-65-7), Schisanthenol (CAS: 69363-14-0), Schizandryna (CAS: 7432-28-2), Schizandryna A (CAS: 61281-38-7), Schizandryna B (CAS: 61281-37-6), Schizandryna C (CAS: 61301-33-5), Schizanteryna A (CAS: 58546-56-8), Schizanteryna B (CAS: 58546-55-7) oraz Wulignan A1 (CAS: 117047-76-4). Analizy przeprowadzono za pomocą ultrasprawnej chromatografii cieczowej z detektorem mas typu potrójny kwadrupol (LC-ESI-MS/MS) wykorzystując metodę dMRM (z ang. dynamic multiple reaction monitoring) w trybie polaryzacji dodatniej. Podczas optymalizacji metody wybrano jony charakterystyczne dla analitów i jony fragmentacyjne. Zoptymalizowano napięcie fragmentora i energię kolizji. Kolejnym etapem było wyznaczenie zakresów liniowych krzywych kalibracyjnych, granic wykrywalności i oznaczalności metody. Następnie oznaczono zawartości poszczególnych związków w ekstrakcie z owocu cytryńca. Lignanami o największej zawartości w badanym materiale były: Schizandryna, Schizandryna B oraz Schizandryna C. Opracowana i zoptymalizowana metoda LC-MS/MS umożliwia precyzyjne i jednoczesne oznaczanie 23 lignanów typu *Schisandra*, co będzie stanowić istotne narzędzie w przyszłych badaniach fitochemicznych.

Podziękowanie: Praca naukowa finansowana w ramach zadania zleconego przez Ministra Nauki pt: „Badanie wpływu stosowania napojów energetyzujących i wybranych adaptogenów roślinnych na zdrowie i stan psychiczny młodych dorosłych – projekt badawczy” zgodnie z umową nr MEiN/2023/DPI/3004.

1. K. Jaferník, S. Motyka, D. Calina, J. Sharifi-Rad, A. Szopa, Chinese Medicine 2024, 19, 17.
2. A. Szopa, R. Ekiert, H. Ekiert, Phytochemistry Reviews 2017, 16:195–218.

Profilowanie ginsenozydów w napojach energetyzujących zawierających ekstrakt z żeń-szenia – podejście analityczne oparte na metodzie LC-MS

Agnieszka Krzyszczak-Turczyn¹, Ilona Sadok¹, Paweł Kubica², Agnieszka Szopa²

¹ *Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II, Wydział Medyczny, Instytut Nauk Biologicznych, Katedra Chemii Biomedycznej i Analitycznej*

² *Uniwersytet Jagielloński, Wydział Farmaceutyczny, Katedra Biotechnologii Roślin i Grzybów Leczniczych*
agnieszka.krzyszczak@kul.pl

Ginsenozydy to związki należące do saponin triterpenowych występujące w korzeniach, liściach i organach generatywnych żeń-szenia właściwego (*Panax ginseng*). Jednym ze sposobów klasyfikacji tej grupy związków jest ich podział na pochodne 20(S)-protopanaksadiolu i 20(S)-protopanaksatriolu. Ginsenozydy wykazują działanie adaptogenne pomagając organizmowi radzić sobie ze stresem, zmęczeniem i napięciem nerwowym. Wspierają funkcjonowanie układu odpornościowego, działają przeciwbakteryjnie i przeciwwirusowo. Ginsenozydy występują w składzie produktów zawierających ekstrakt z *P. ginseng*, jak np. napoje energetyzujące, suplementy diety czy herbaty.

Celem badań była optymalizacja metody LC-MS oznaczania ginsenozydów w napojach energetyzujących zawierających ekstrakt z korzenia *P. ginseng*. W skład panelu oznaczanych związków wchodziły ginsenozydy (21 związków): F1 (CAS: 53963-43-2), F2 (CAS: 62025-49-4), F3 (CAS: 62025-50-7), F4 (CAS: 181225-33-2), K (CAS: 39262-14-1), MC (CAS: 175484-06-7), Rb1 (CAS: 41753-43-9), Rb2 (CAS: 11021-13-9), RC (CAS: 11021-14-0), Rd (CAS: 52705-93-8), Re (CAS: 52286-59-6), Rf (CAS: 52286-58-5), Rg1 (CAS: 22427-39-0), Rg2 (CAS: 52286-74-5), Rg3 (CAS: 14197-60-5), Rg5 (CAS: 186763-78-0), Rg6 (CAS: 147419-93-0), Rh1 (CAS: 63223-86-9), Rh2 (CAS: 78214-33-2), RK1 (CAS: 494753-69-4) oraz XVII (CAS: 80321-69-3). Analizy przeprowadzono za pomocą ultrasprawnej chromatografii cieczowej z tandemowym spektrometrem mas wykorzystując technikę jonizacji poprzez elektrorozpylanie (UHPLC-ESI-MS/MS). Optymalizowanymi parametrami były m.in.: temperatura i przepływ gazu nośnego, ciśnienie rozpylacza, napięcie kapilary, temperatura i przepływ gazu osłonowego. Po zoptymalizowaniu metody SIM (z ang. Selected Ion Monitoring), dla oznaczanych analitów wyznaczono również zakresy liniowe krzywych kalibracyjnych dla poszczególnych związków, współczynniki korelacji, granice wykrywalności i oznaczalności metody. Przydatność metody oceniono podczas oznaczeń zawartości ginsenozydów w wybranych napojach energetyzujących zawierających ekstrakt z *Panax ginseng*. Zoptymalizowana metoda UHPLC-ESI-MS/MS umożliwia czułe i selektywne oznaczanie 21 ginsenozydów w napojach energetyzujących zawierających ekstrakt z *P. ginseng*, co pozwala na dokładną ocenę ich składu i jakości produktów.

Podziękowanie: Praca naukowa finansowana w ramach zadania zleconego przez Ministra Nauki pt: „Badanie wpływu stosowania napojów energetyzujących i wybranych adaptogenów roślinnych na zdrowie i stan psychiczny młodych dorosłych – projekt badawczy” zgodnie z umową nr MEiN/2023/DPI/3004.

Oznaczanie lewotyroksyny sodowej metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z zastosowaniem innowacyjnej metody kalibracyjnej

Sławomir Maślanka, Julia Rezner, Magdalena Gardynik, Paweł Świt

*Uniwersytet Śląski w Katowicach,
Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych,
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, Polska*

Lewotyroksyna sodowa (LT4) jest syntetyczną solą L-tyroksyny, stanowi lewoskrętny izomer tyroksyny, który jako naturalny hormon tarczycy, produkowany jest przez organizm człowieka. Lewotyroksyna sodowa znalazła zastosowanie w leczeniu chorób związanych z niedoborem tego prohormonu, którego niski poziom może prowadzić do wielu schorzeń endokrynologicznych i metabolicznych takich jak wole guzkowe czy niedoczynność tarczycy. LT4 posiada wąski indeks terapeutyczny, dlatego odpowiednie i dokładne dobranie dawki jest istotne dla skuteczności terapii oraz uniknięcia efektów niepożądanych. Wzrost przypadków zachorowań na niedobory tyroksyny w organizmie człowieka powoduje duże zapotrzebowanie na ten lek. Szybki rozwój przemysłu farmaceutycznego oraz automatyzacja procesów produkcyjnych, wymaga stałej kontroli jakości preparatów zawierających lewotyroksynę sodową. W związku z czym opracowanie nowych, bardziej dokładnych i odpornych na interferencje metod analitycznych jest niezbędne dla zapewnienia wysokiej jakości leków. Celem badań było opracowanie innowacyjnej metody kalibracyjnej łączącej w sobie dwa podejścia analityczne: (1) – „zintegrowana metoda kalibracji” w wersji wzajemnych rozcieńczeń (ICM/CDM); (2) – „uogólniona metoda dodatku wzorca punktu H” (GHPSAM). Rozwiązanie takie, umożliwia nie tylko poprawę jakości wyników analitycznych, ale także eliminację efektów interferencyjnych (addytywnych, nieliniowych i multiplikatywnych) wpływających na sygnał analityczny. Poprawność i efektywność tej metody zweryfikowano na przykładzie oznaczania LT4 w preparatach farmaceutycznych z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) stosując detekcję z matrycą diod (DAD). Opracowana metoda została poddana optymalizacji, wychodząc od parametrów zawartych w nocie aplikacyjnej, dążąc do otrzymania odpowiednich warunków pomiarowych, a następnie zwalidowana, co pozwoliło na dobranie odpowiednich długości fal do realizacji GHPSAM. W celu oceny skuteczności nowego podejścia (ICM/CDM-GHPSAM), metoda została przetestowana na próbkach syntetycznych o znanym stężeniu, natomiast użyteczność analityczna została potwierdzona na przykładzie badań wykonanych dla szeregu komercyjnych preparatów farmaceutycznych zawierających LT4. Opracowano również procedurę przygotowania próbek i ekstrakcji analitu. Zarówno metoda chromatograficzna jak i kalibracyjna została poddana krytycznej ocenie z wykorzystaniem podejścia AGREE, BAGI i modelu RGB w celu potwierdzenia efektywności analitycznej i zgodności z tzw. „Zieloną Chemią Analityczną”.

Zastosowanie chromatografii cieczowej i nowego podejścia metodologicznego do oznaczeń o zwiększonej dokładności, mieszaniny paracetamolu i kofeiny w preparatach farmaceutycznych

Sławomir Maślanka, Magdalena Gardynik, Julia Rezner, Paweł Świt

*Uniwersytet Śląski w Katowicach,
Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych,
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, Polska*

Paracetamol (acetaminofen) jest powszechnie stosowanym lekiem o działaniu przeciwbólowym i przeciwgorączkowym, z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych, który nie zaburza procesu krzepnięcia krwi. Bardzo często w preparatach farmaceutycznych jest łączony z kofeiną, która pełni rolę substancji pomocniczej wspomagającej jego działanie. Dodatek kofeiny poprawia wchłanianie leku, co przekłada się do szybszego działania substancji czynnej i powoduje wydłużenie oraz wzmocnienie działania farmaceutycznego. Kofeina, dzięki swoim właściwościom pobudzającym może zmniejszać uczucie zmęczenia, często występującego przy różnych dolegliwościach bólowych. Szeroka dostępność na rynku preparatów farmaceutycznych zawierających paracetamol i kofeinę stwarza konieczność opracowywania metod analitycznych charakteryzujących się wysoką precyzją, dokładnością i odpornością na potencjalnie występujące efekty interferencyjne. Celem badań było zaproponowanie nowego podejścia metodologicznego, którego założeniem jest uzyskiwanie dokładniejszych wyników oznaczeń. W ramach opracowanej metody analitycznej zostały zintegrowane trzy metody kalibracyjne: metoda rozcieńczeń (DM), zintegrowana metoda kalibracyjna w wersji wzajemnych rozcieńczeń (ICM/CDM) oraz metoda dodatków wzorca punktu H (HPSAM). Zastosowanie takiej procedury kalibracyjnej umożliwiło identyfikację i kompensację wszystkich efektów interferencyjnych: addytywnego, multiplikatywnego oraz nieliniowego. Zaproponowana metoda została oceniona praktycznie na przykładzie oznaczania paracetamolu i kofeiny w wybranych preparatach farmaceutycznych, z wykorzystaniem techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją z użyciem matrycy diodowej (HPLC-DAD). Przygotowanie metody rozpoczęto od etapu optymalizacji warunków pomiarowych, po czym przeprowadzono jej walidację. Zaproponowana strategia kalibracyjna DM-ICM/CDM-HPSAM została przetestowana z wykorzystaniem próbek syntetycznych o znanym stężeniu analitów, a następnie oceniona pod kątem użyteczności poprzez badania wykonane na komercyjnych preparatach farmaceutycznych. W ostatnim etapie prowadzonych prac badawczych, opracowaną metodę chromatograficzną wraz z zastosowanym podejściem metodologicznym poddano szczegółowej ocenie pod kątem zgodności z zasadami zrównoważonego rozwoju z zastosowaniem nowoczesnych narzędzi: Additive Color Model to Analytical Method Evaluation (RGB), Analytical GREENness Metric Approach (AGREE), Analytical greenness metric for sample preparation (AGREEprep.), Blue applicability grade index (BAGI).

Wpływ modyfikacji biowęgla związkami żelaza na zdolność adsorpcyjną względem roksarsonu i arsenianów(V)

Kinga Morlo, Joanna Dobrzyńska

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej

pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

kinga.morlo@mail.umcs.pl

Roksarson to związek organoarsenowy, który był szeroko stosowany jako środek przeciw kokcydiozie dodawany do pasz dla drobiu. Od 1999 roku jest zakazany w Unii Europejskiej, natomiast od 2013 roku obowiązuje taki zakaz w Stanach Zjednoczonych. Niemniej jednak, w krajach rozwijających się, takich jak Indie czy Pakistan, roksarson jest nadal wykorzystywany. Roksarson praktycznie nie podlega metabolizmowi i w niezmienionej formie jest wydalany z organizmu zwierząt. Zawartość tego związku w organicznych nawozach może sięgać 40 mg/kg. Stąd roksarson może trafiać do gleb i wód gruntowych, gdzie ulega transformacjom, tworząc bardziej toksyczne nieorganiczne związki arsenu, głównie arseniany(V) [1].

Mieszanina różnych form arsenu, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych, doprowadza do zanieczyszczenia środowiska. Długotrwałe narażenie na wodę pitną zawierającą związki arsenu, nawet w niewielkich ilościach, może stanowić poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi, wywołując m.in. nowotwory skóry, żołądka, układu oddechowego oraz poważne uszkodzenia wątroby. Światowa Organizacja Zdrowia ustaliła maksymalne dopuszczalne stężenie arsenu w wodzie pitnej na poziomie 10 µg/L. Aby spełnić te normy w wielu krajach, konieczne jest wdrożenie skutecznych i ekonomicznych metod usuwania arsenu z wody [1, 2].

Wśród dostępnych metod najczęściej wykorzystywana jest adsorpcja, ze względu na jej niskie koszty, wysoką efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń oraz rozwiniętą technologię wdrażania. Biowęgiel jest szeroko stosowany jako adsorbent ze względu na liczne zalety, takie jak duża powierzchnia właściwa, wysoka stabilność termiczna i chemiczna, możliwość modyfikacji i recyklingu, a także niska cena produkcji. Ze względu na wysokie powinowactwo arsenu do żelaza, opracowano różne sorbenty zawierające ten metal. Biowęgiel zawierający związki żelaza, zazwyczaj w postaci tlenków i wodorotlenków, sprzyja zarówno selektywnej, jak i skutecznej adsorpcji arsenowych związków, jednocześnie umożliwiając ich dalszą przemianę w stabilne kompleksy na powierzchni materiału [2, 3].

Celem badań jest opracowanie skutecznych metod usuwania wybranych form arsenu, ze szczególnym uwzględnieniem biowęgla modyfikowanych związkami żelaza. W trakcie wystąpienia omówiona zostanie synteza biowęgla, ich modyfikacja związkami żelaza oraz ich charakterystyka fizykochemiczna. Przedstawione zostaną również wstępne wyniki, dotyczące modelowych badań optymalizacji, adsorpcji roksarsonu i arsenianów(V) na opracowanych węglowo-żelazowych kompozytach, z uwzględnieniem wpływu pH na skuteczność adsorpcji tych związków, kinetyki adsorpcji oraz oszacowania pojemności adsorpcyjnych względem badanych adsorbatów.

1. J.R. Garbarino, Environ. Sci. Technol., 2003, 37(8), 1509-1514
2. S. Zang, Acta Geochim., 2021, 40, 409-418
3. A.L. Srivastav, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2022, 108(4), 616-628

Zastosowanie wzorców o różnym stopniu gaszenia do obniżenia granicy wykrywalności trytu w wodzie metodą ciekłoscyntylacyjną

Joanna Najman, Katarzyna Szarłowicz, Filip Jędrzejek

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Energetyki Jądrowej i Radiochemii, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

najman@agh.edu.pl

Tryt (^3H), jedyny radioaktywny izotop wodoru, powstaje naturalnie w górnych warstwach atmosfery oraz w wyniku działalności człowieka – głównie podczas testów broni jądrowej i pracy reaktorów jądrowych [1]. Monitoring tego radionuklidu jest kluczowy dla oceny bezpieczeństwa środowiskowego oraz skutecznej kontroli odpadów promieniotwórczych. Szczególne znaczenie zyskuje on obecnie w kontekście planowanej budowy elektrowni jądrowej w Polsce. Takie działanie jest przedstawione w strategicznym dokumencie rządowym „Program polskiej energetyki jądrowej”, który zakłada rozwój tego sektora jądrowego jako istotny element transformacji krajowego miksu energetycznego.

W pracy przedstawiono metodę oznaczania śladowych ilości trytu w wodzie przy użyciu licznika ciekłoscyntylacyjnego Hidex 300 SL z systemem Active Guard. Przeprowadzono kalibrację oraz działania optymalizacyjne w celu osiągnięcia możliwie najniższych granic wykrywalności. Proces obejmował dobór kluczowych parametrów: rodzaju fiolek (polietylen, szkło), objętości próbki, rodzaju koktajlu scyntylacyjnego (AquaLight+ ULL lub AquaLight Beta) oraz czasu pomiaru. Jako tło referencyjne wykorzystano próbki wód podziemnych z okolic Krakowa. Dodatkowo wyznaczono krzywą gaszenia na podstawie zestawu wzorcowych próbek o zróżnicowanym poziomie gaszenia. Dzięki zastosowaniu korekcji opartej na tej krzywej, osiągnięto granicę wykrywalności trytu w wodzie na poziomie 2,9 Bq/kg. Akwizycja i analiza danych zostały przeprowadzone przy użyciu oprogramowania MicroWin. Opracowana metoda charakteryzuje się wysoką czułością i stanowi istotne narzędzie w monitoringu środowiskowym, szczególnie w kontekście rozwoju sektora energetycznego opartego na technologii jądrowej.

Podziękowanie: Praca finansowana z subwencji badawczej AGH nr. 16.16.210.476.

1. S. Terzer-Wassmuth, L.J. Araguás-Araguás, L. Copia, et al., Sci Rep 12, 10271 (2022).
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-14227-5>



Wykorzystanie sond ReactIR™ i EasyViewer™ w analizie kinetyki reakcji syntezy tadalafilu – określenie skalowalności procesu

Kornelia Pajączkowska^{1*}, Dominik Bykowski¹, Marta Magdycz, Łukasz Mucha, Sylwia Piasecka, Stanisław Pikul², Maciej Barys¹, Tomasz Han¹

¹Centrum Badawczo-Rozwojowe Novasome sp. z o.o., ul. Olsztyńska 5, 51-423 Wrocław

²Pikralida sp. z o.o., ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań

k.pajaczkowska@cbr.novasome.pl

Zwiększenie niezależności Europy w zakresie produkcji substancji czynnych (API) jest kluczowe dla zapewnienia bezpieczeństwa lekowego. Polska, mimo produkcji około 170 API, nadal w dużej mierze zależy od importu z krajów azjatyckich. Rozwój syntezy chemicznej substancji czynnych wzmocni krajowy sektor farmaceutyczny i poprawi dostępność leków.

W ramach projektu opracowano innowacyjną technologię syntezy tadalafilu w skali półtechnicznej, wykorzystując zdefiniowaną ścieżkę reakcji oraz zaawansowane narzędzia analityczne: ReactIR™ (spektroskopia FTIR *in situ*) i EasyViewer™ (analiza wielkości cząstek w czasie rzeczywistym). ReactIR™ umożliwił ciągłe monitorowanie przebiegu reakcji, a jego skuteczność potwierdzono poprzez porównanie danych z wynikami analizy HPLC. EasyViewer™ pozwolił na precyzyjne określenie momentu zakończenia procesu krystalizacji.

Zastosowanie opisywanych urządzeń przyczyniło się do znacznego skrócenia czasu trwania trzech z czterech etapów syntezy tadalafilu. Otrzymane wyniki potwierdzają potencjał optymalizacji procesów produkcji API z wykorzystaniem analityki *in situ*.

Projekt POIR.01.01.01-00-0072/21-00 „Opracowanie innowacyjnej linii pilotażowej i jej walidacja w warunkach rzeczywistych przy wykorzystaniu syntezy modelowej substancji czynnej” został współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014–2020, Oś Priorytetowa I „Wsparcie prowadzenia prac B+R przez przedsiębiorstwa”, poddziałanie 1.1.1. Badania przemysłowe i prace rozwojowe realizowane przez przedsiębiorstwa.



Zastosowanie sond ReactIR™ i EasyViewer™ w monitorowaniu produktów pośrednich w syntezie wortioksetyny oraz w analizie *in situ* form polimorficznych WRT

Kornelia Pajczkowska^{*1,2}, Dominik Bykowski¹, Lucjan Jerzykiewicz², Maciej Barys¹

¹CBR Novasome sp. z o.o, ul. Olsztyńska 5, 51-423 Wrocław

²Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot Curie 14, 50-383 Wrocław

kornelia.pajczkowska@uwr.edu.pl.

Wortioksetyna (WRT) – lek przeciwdepresyjny wprowadzony w 2013 r. jako Brintellix, jest przedmiotem wielu badań dotyczących ścieżek syntezy^{1,2,3,4}, wortioksetyny, produktów pośrednich oraz form krystalicznych^{1,5,6}.

Synteza kluczowego półproduktu WRT, - 2-((2,4-dimetylofenylo)tio)fenyloaminy obejmuje otwarcie pierścienia benzotiazolu w środowisku zasadowym i wytworzeniu produktu przejściowego, który następnie reaguje z pochodną halogenobenzenu w obecności katalizatora miedziowego. Zastosowanie sondy ReactIR™ umożliwia rejestrowanie w czasie rzeczywistym charakterystycznych pasm substratów, produktu przejściowego i półproduktu.

Bromowodurek wortioksetyny (produkt końcowy syntezy) występuje w postaci stabilnej formy β lub lepiej rozpuszczalnej, metastabilnej formy α ⁷. Za pomocą sondy EasyViewer™ (analizatora wielkości cząstek) możliwe jest obserwowanie w czasie rzeczywistym pojawiających się kryształów odmiennych pod względem morfologicznym w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika do krystalizacji.

Zastosowanie sond pozwala na monitorowanie reakcji *in situ* w czasie rzeczywistym, co umożliwia określenie kinetyki i mechanizmu reakcji oraz obserwację procesu krystalizacji, dzięki czemu można znacząco przyspieszyć etapy optymalizacji procesów jednostkowych w trakcie opracowywania ścieżek syntezy produktu końcowego.

1. Patent WO2007144005A1.
2. Y. S. Feng, H.-H. Qi, W.-C. Wang, Y.-F. Liang, H.-J. Xu, Tetrahedron Letters, 2012, 53(23), 2914–2917.
3. S. P. Bakare, M. Patil, New J. Chem. 2022, 46, 6283-6295.
4. H. R. Suryavanshi, M. M. Rathore, Org. Commun. 2017, 10:3, 228-238.
5. Patent WO2017125504A1.
6. Patent EP3564224A2.
7. Y. Cao, S. Du, X. Ke, S. Xu, Y. Lan, T. Zhang, J. Tang, J. Gong, Org. Process Res. Dev, 2020, 24, 7, 1233–1243.

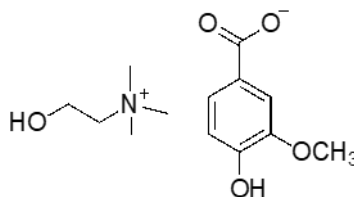
Wpływ cieczy jonowej zawierającej w swojej budowie wanilinę na pszenicę i kukurydzę

Barbara Pawłowska¹, Joanna Feder-Kubis², Robert Biczak¹

¹Wydział Nauk Ścisłych Przyrodniczych i Technicznych, Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie
Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

²Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
b.pawlowska@ujd.edu.pl

Ciecze jonowe (ILs) to olbrzymia grupa związków chemicznych o ogromnym potencjale zastosowania w różnych sektorach przemysłu oraz w rolnictwie. Początkowo, ze względu na swoją niską lotność, były postrzegane jako „zielone rozpuszczalniki” – bezpieczna dla środowiska alternatywa dla tradycyjnych rozpuszczalników organicznych. Jednak badania prowadzone przez naukowców na całym świecie szybko dowiodły, że wiele z tych substancji może wykazywać toksyczne działanie na różne elementy środowiska przyrodniczego. Mimo to, dzięki możliwości precyzyjnego doboru kationów i anionów, a tym samym dostosowania właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych ILs, wciąż prowadzone są intensywne prace nad opracowaniem związków, które łączyłyby pożądane cechy użytkowe z niską szkodliwością dla środowiska, a nawet takie, które będą wykazywały pozytywne oddziaływanie na środowisko [1-4].



Rys. 1. 4-hydroksy-3-metoksybenzoesan-2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy

W prezentowanych badaniach dokonano oceny wpływu 4-hydroksy-3-metoksybenzoesu-2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego na wzrost rozwój pszenicy (*Triticum aestivum* L.) i kukurydzy (*Zea mays* L.). Eksperyment wazonowy przeprowadzony został w hali wegetacyjnej zgodnie z wytycznymi przewodnika OECD/OCDE 208/2006.

Uzyskane wyniki wskazują, że badany związek nie wykazuje większego istotnego wpływu na wczesne stadia wzrostu i rozwoju siewek pszenicy i kukurydzy co wskazuje na fakt, że może on zostać bezpiecznie wykorzystany w różnych gałęziach przemysłu i rolnictwie.

Podziękowanie: Badania sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki – OPUS 19 2020/37/B/NZ9/04201.

Literatura

1. M. Markiewicz, P. Lewandowski, i wsp. Green Chem. 2021, 23, 5138-5149.
2. R. Shan, R. Zhang, i wsp. Green Chem. Eng. 2025, 6, 249-262.
3. L. Chu, X. Hou, X. Song, X. Zhao. Chemosphere 2022, 298, 134273.
4. B. Pawłowska, J. Feder-Kubis, A. Telesiński, R. Biczak. J. Agric. Food Chem. 2019, 67, 3086-3095.

Jak rozpoznać fałszywy wosk? Zintegrowane techniki analityczne w wykrywaniu zafałszowań wosku pszczelego

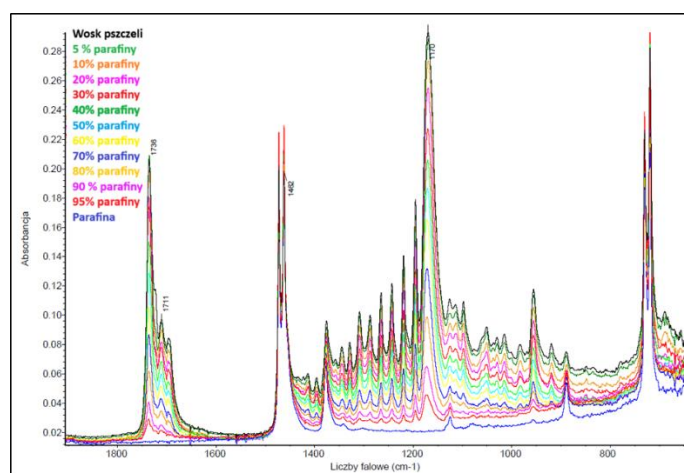
Oliwia Wiercioch, Anna Poliwoda

Uniwersytet Opolski, Instytutu Chemii, Oleska 48, 45-052 Opole

Anna.Poliwoda@uni.opole.pl

Wosk pszczeli (*cera alba*) to naturalny produkt wytwarzany przez pszczoły miodne, charakteryzujący się złożonym składem chemicznym i szerokim zastosowaniem, zwłaszcza w pszczelarstwie, kosmetyce i farmacji. Ze względu na wysoką wartość rynkową oraz ograniczoną dostępność, wosk pszczeli bywa często fałszowany – zarówno przez dodatek parafiny, jak i domieszki wosków syntetycznych. W związku z tym, celem niniejszego projektu było opracowanie kompleksowego podejścia analitycznego do oceny autentyczności oraz składu chemicznego zarówno wosków pszczelich, jak i ich syntetycznych odpowiedników. W badaniach zastosowano: oznaczenie liczby kwasowej jako parametr klasyczny, spektroskopię FTIR-ATR do identyfikacji grup funkcyjnych oraz chromatografię gazową sprzężoną z tandemową spektrometrią mas (GC-MS/MS) do analizy profilu węglowodorowego. Na podstawie widm FTIR-ATR opracowano model kalibracyjny metodą regresji PLS, umożliwiający ilościowe oznaczanie zawartości parafiny w badanych próbkach. Za predyktor przyjęto stosunek intensywności pasm A1736/A1462, uzyskując granicę wykrywalności (LOD) na poziomie 4,3% oraz oznaczalności (LOQ) – 8%.

Analizie poddano 15 próbek handlowych, z których większość zawierała znaczące ilości parafiny, a niektóre składały się niemal wyłącznie z tej substancji. Oznaczenie liczby kwasowej wykazało, że próbki z rynku krajowego w większości spełniały kryteria referencyjne dla autentycznego wosku pszczelego (17–22 mg KOH/g), podczas gdy próbki pochodzące z rynku chińskiego cechowały się znacznie niższymi wartościami (< 5 mg KOH/g), zbliżonymi do wartości dla czystej parafiny (ok. 1,4 mg KOH/g), co jednoznacznie potwierdzało ich zafałszowanie.



Rys. 1. Widma FTIR-ATR mieszaniny parafiny i wosku pszczelego, używane do kalibracji, w zakresie 1800-650 cm⁻¹

Smak, aromat i... pierwiastki. Co zmienia się w kawie, gdy ją wypalamy?

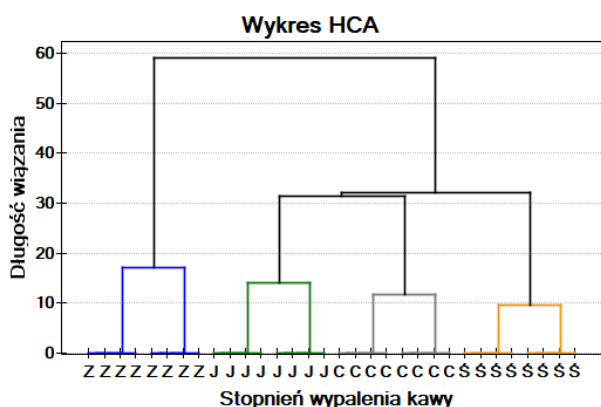
Jonasz T. Starkiewicz, Aleksandra Pawlaczyk, Małgorzata I. Szykowska-Jóźwik

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

jonasz.starkiewicz@dokt.p.lodz.pl

Kawa jest napojem o znaczeniu globalnym, kulturowym i gospodarczym. Jej profil sensoryczny kształtowany jest m.in. podczas wypalania ziaren, w którym zachodzą liczne procesy chemiczne. Kluczową rolę odgrywa wśród nich reakcja Maillarda — przemiana pomiędzy aminokwasami a cukrami redukującymi, prowadząca do powstania związków lotnych oraz melanoidyn, odpowiedzialnych za barwę i charakterystyczny smak wypalonych ziaren [1]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, proces ten modyfikuje zatem nie tylko skład związków organicznych, ale również zawartość pierwiastków chemicznych w ziarnach kawy [2,3].

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu stopnia wypalenia na zawartość wybranych pierwiastków w ziarnach kawy *Arabica* pochodzących z jednej partii surowca. Do oznaczeń wykorzystano technikę ICP-OES (iCAP 7400, Thermo Fisher Scientific) po mineralizacji próbek w mieszaninie stężonego kwasu azotowego i perhydrolu w układzie zamkniętym z udziałem energii mikrofalowej (Ultrawave, Milestone). Poprawność oznaczeń weryfikowano z wykorzystaniem certyfikowanego materiału odniesienia (NIST 1570a, Spinach Leaves). Analizowane próbki reprezentowały 4 stopnie wypalenia: zielony (Z), jasny (J), średni (Ś) i ciemny (C).



Rys. 1. Grupowanie próbek kawy o różnym stopniu wypalenia na podstawie zawartości pierwiastków (HCA)

Wstępne wyniki wykazały wyraźną tendencję spadku zawartości Mg, Ca, Zn i P wraz ze wzrostem stopnia wypalenia. Odwrotny trend zaobserwowano dla poziomów Mn i Cu, których stężenia rosły w próbkach o wyższym stopniu wypalenia, prawdopodobnie wskutek ich stabilności termicznej i koncentracji w suchej masie. Przeprowadzona analiza skupień HCA (rys. 1) umożliwiła grupowanie próbek zgodnie ze stopniem wypalenia, co pokazuje możliwość i potencjał wykorzystania profilu pierwiastkowego jako narzędzia w kontroli jakości i autentykacji. W odróżnieniu od dotychczasowych badań [2,3], wykorzystanie ziaren z jednej partii umożliwiło eliminację zmienności wynikającej z odmiany, pochodzenia czy producenta i pozwoliło jednoznacznie ocenić wpływ stopnia wypalenia.

Podziękowanie: Autor pragnie serdecznie podziękować palarni Bromberg Kaffee z Bydgoszczy, Asteria oraz Kawowa Fabryka z Łodzi za udostępnienie próbek i wsparcie merytoryczne.

1. A. M. Obando, J. G. Figueroa, *Molecules* 2024, **29**, 4723.
2. T. Dippong, E. Deac, A. Török, *Foods* 2022, **11**, 3146.
3. F. Vezzulli, M. Ravera, A. Profumo, *J. Sci. Food Agric.* 2023, **103**, 4303.

Elektrochemiczna degradacja benzofenonu-3 w roztworach wodnych przy zastosowaniu aparatury ROXY - identyfikacja produktów pośrednich za pomocą techniki QTOF.

Elżbieta U. Stolarczyk¹, Anna B. Witkowska¹, Agata Kryczyk-Poprawa², Przemysław Dorożyński²

¹Zakład Metod Spektrometrycznych, Narodowy Instytut Leków, ul. Chełmska 30/34, 00-725 Warszawa,

²Katedra Chemii Nieorganicznej i Analityki Farmaceutycznej, Wydział Farmaceutyczny Collegium Medicum, Uniwersytet Jagielloński, ul. Medyczna 9, 30-688 Kraków

e.stolarczyk@nil.gov.pl

Benzofenon-3 (BP-3), nazywany również 2-hydroksy-4-metoksybenzofenonem, i określany jako oksybenzon, to związek organiczny należący do klasy ketonów aromatycznych znanych jako benzofenony. BP-3 jest szeroko stosowany jako filtr UV w kremach przeciwsłonecznych i kosmetykach do ochrony przed szkodliwym działaniem promieniowania, lub jako stabilizator zapobiegający fotodegradacji w wielu produktach komercyjnych. W rezultacie jego występowanie jest wszechobecne zarówno w środowisku jak i w organizmach żywych. Ostatnie analizy wykazały, że stężenie BP-3 osiągnięte po jednorazowym nałożeniu na całe ciało dostępnego w handlu kremu przeciwsłonecznego może pokrywać się ze stężeniami wywołującymi zaburzenia gospodarki hormonalnej w organizmach żywych [1]. Ostatnie obawy dotyczące jego bezpieczeństwa przyczyniły się do dokładniejszych badań i kontroli przez różne kraje. Opinia naukowa wygłoszona w 2021 r. przez SCCS stwierdza, że stosowanie BP-3 jako filtra UV do maksymalnego stężenia 6% w produktach przeciwsłonecznych nie jest bezpieczna dla konsumentów [2]. Ma to również istotny wpływ na ekosystemy wodne. Wraz z rosnącym użyciem filtrów przeciwsłonecznych szacuje się, że każdego roku do środowiska wodnego uwalnianych jest 14 000 ton BP-3 [3]. Dlatego tak istotne jest usuwanie BP-3 i jego metabolitów ze ścieków lub wody pitnej, jeżeli nie ma możliwości jego całkowitego zaprzestania stosowania.

Zaawansowane procesy elektrochemicznego utlenienia, ze względu na wysoką zdolność utleniającą, łatwość obsługi i przyjazność dla środowiska, cieszą się dużym zainteresowaniem i mogą zastąpić dotychczasowe mniej skuteczne metody degradacji. W naszej pracy zbadaliśmy nowe podejście do degradacji BP-3 poprzez zastosowanie aparatury RoxyTM (Antec Scientific). Podczas optymalizacji procesu wybrano celkę μ PrepCell TMF i elektrodę Magic Diamond (MD-BDD). Istotne było zrozumienie elektrochemicznej degradacji BP-3 poprzez zbadanie warunków środowiskowych jej przebiegu jak i identyfikacja produktów pośrednich, co umożliwi określenie mechanizmów tego procesu. Za pomocą techniki QTOF zidentyfikowano 8 produktów degradacyjnych, w tym 4 związki dotychczas nieopisane w literaturze. Najszybsza, obserwowana reakcja utlenienia i degradacji BP-3 zachodziła w środowisku zasadowym przy pH=10,7, już przy potencjale 0,8V.

1. V. Mustieles, R.K. Balogh, M. Axelstad, P. Montazeri, S. Marquez, M. Vrijheid, M.K. Draskau, C. Taxvig, F.M. Peinado, T. Berman, H. Frederiksen, M.F. Fernandez, A.M. Vinggaard, A.M. Andersson, Environment International 2023, 173, 107739

2. SCCS, 2021. Scientific Committee on Consumer Safety SCCS OPINION on Benzophenone-3

3. Z.H. Ye, J.R. Steter, F. Centellas, P.L. Cabot, E. Brillas, I. Sires, J.Clean.Prod. 2019, 208, 1393-1402

Naturalne sorbenty, a bezpieczeństwo środowiska – stabilność materiałów w warunkach radioaktywnego skażenia

Katarzyna Szarłowicz¹, Filip Jędrzejek¹, Marcin Stobiński¹, Michał Skiba²

¹*Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Energetyki Jądrowej i Radiochemii, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków szarlowi@agh.edu.pl*

²*Uniwersytet Jagielloński, Instytut Nauk Geologicznych, Gronostajowa 3a, 30-387 Kraków*

Obecność izotopów promieniotwórczych w środowisku stanowi zjawisko naturalne, wynikające z istnienia radionuklidów pochodzenia kosmogenicznego, pierwotnego oraz tych generowanych w wyniku procesów naturalnych zachodzących na Ziemi. Jednakże postęp w dziedzinie nauk jądrowych i rozwój technologii związanych z energetyką oraz przemysłem jądrowym przyczyniły się do wprowadzenia do środowiska radionuklidów antropogenicznych. Szczególnie istotnym problemem środowiskowym są awarie i incydenty jądrowe, które skutkują niekontrolowanym uwolnieniem substancji promieniotwórczych do biosfery. Takie zdarzenia mogą prowadzić do długofalowych konsekwencji ekologicznych i zdrowotnych, związanych z akumulacją radionuklidów w komponentach środowiska oraz ich bioakumulacją w organizmach żywych.

Istotnym zagadnieniem jest dekontaminacja środowiska skażonego. Do takich działań stosowane są różnego rodzaju sorbenty, a więc materiały o wysokiej zdolności sorpcyjnej, które umożliwiają wiązanie i immobilizację jonów promieniotwórczych poprzez mechanizmy adsorpcji fizycznej, chemisorpcji lub wymiany jonowej. Do grupy skutecznych sorbentów zalicza się między innymi wybrane minerały ilaste, których struktura krystaliczna oraz właściwości powierzchniowe sprzyjają oddziaływaniu z kationami promieniotwórczymi. W niniejszej pracy skupiono się na ocenie potencjału zastosowania dioktaedrycznych minerałów ilastych wykazujących wysokie powinowactwo do radioaktywnych jonów cezju (Cs^+) w kontekście ich wykorzystania do dekontaminacji środowiska zanieczyszczonego tym radioizotopem.

Głównym celem pracy jest określenie trwałości i stabilności sorbentu w warunkach narażenia na promieniowanie jonizujące. Źródło narażenia stanowił radionuklid cezju wbudowany w strukturę minerału. Sorbent zawierający w swojej strukturze radioaktywny ^{134}Cs , umieszczono w roztworze i w półrocznych odstępach czasowych dokonywano pomiaru radioaktywności roztworu. W analityce problemu zastosowano pomiary ciekłoscyntylacyjne (licznik Hidex 300 SL z system Active Guard). Na podstawie analiz radiometrycznych roztworu, stwierdzono brak obecności skażenia. Stąd istnieje przypuszczenie, że dioktaedryczne minerały ilaste mogą stanowić naturalny i trwały sorbent w dekontaminacji radioaktywnego cezju. Nie mniej jednak problemem jest też narażenie zewnętrzne od innych radioizotopów obecnych w trakcie awarii, stąd temat wymaga wielopłaszczyznowych analiz.

Badania te mają ogromne znaczenie i odgrywają decydującą rolę w rozwoju metod dekontaminacji środowiska.

Podziękowanie: Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o nr 2021/43/B/ST10/00632 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Zastosowanie systemu agentów do eksploracji danych farmaceutycznych z wykorzystaniem PCA

Autorzy: Agnieszka Łakocka¹, Aleksandra Zahorska¹

¹Zakład Dydaktyki i Popularyzacji Nauki, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański

aleksandra.zahorska@ug.edu.pl

W dobie rosnącej ilości danych w przemyśle farmaceutycznym, efektywna eksploracja danych staje się kluczowa dla odkrywania wzorców, zależności i anomalii. W niniejszym projekcie zaprezentowano zastosowanie zautomatyzowanego systemu agentów do eksploracji danych farmaceutycznych z wykorzystaniem analizy głównych składowych (ang. *Principal Component Analysis*, PCA). System został zbudowany w środowisku *n8n*, które umożliwia graficzne modelowanie przepływu danych oraz łatwą integrację z zewnętrznymi źródłami i narzędziami analitycznymi. Głównym celem projektu było stworzenie modułowego systemu agentów zdolnych do:

- automatycznego pobierania i czyszczenia danych farmaceutycznych,
- przeprowadzania transformacji danych (standaryzacja, redukcja wymiarowości za pomocą PCA),
- wizualizacji wyników eksploracji w celu wspomagania decyzji.

System działa w oparciu o „agenty” realizujące zdefiniowane role – od pozyskiwania danych po analizę i raportowanie. PCA została wykorzystana jako technika redukcji wymiarów, umożliwiającą identyfikację kluczowych zmiennych i grupowanie. Dzięki analizie możliwe jest wyodrębnienie naturalnych klastrów produktów o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych lub terapeutycznych. Pozwala to nie tylko na porządkowanie zbiorów danych, ale także na wychwycenie nietypowych obserwacji, które mogą wskazywać na błędy, innowacje lub potencjalne zagrożenia. Wykorzystanie środowiska *n8n* jako platformy do automatyzacji procesu eksploracji pozwala na szybkie skalowanie rozwiązania oraz łatwe dostosowanie do zmiennych potrzeb analitycznych. System może być rozszerzany o dodatkowe moduły, takie jak predykcja działania substancji czynnych, monitoring rynku.

Podjęcie oparte na systemie agentów działających w środowisku *n8n* pozwala na elastyczne i zautomatyzowane eksplorowanie złożonych zbiorów danych. W połączeniu z PCA stanowi ono efektywne narzędzie wspierające analitykę danych farmaceutycznych, które może być łatwo rozszerzone o dodatkowe funkcjonalności (np. klasyfikację czy alerty).

Podziękowanie: Praca finansowana ze środków na potencjał badawczy ZDiPN DS nr 531-T130-D507-25.

1. I. T. Jolliffe, J. Cadima, *Philos. Trans. R. Soc. A*. 2016, 374, 2065
2. J. Han, J. Pei, M. Kamber, *Data Mining: Concepts and Techniques*, 3rd ed. 2011. Waltham, MA, USA: Morgan Kaufmann
3. J. Shlens, "A tutorial on principal component analysis," *arXiv preprint*, arXiv:1404.1100, 2014. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/1404.1100>

Wykorzystanie wody poprocesowej z produkcji nadtlenków organicznych do otrzymywania rozpuszczalnych związków humusowych

Sławomir Kaczmarek^a, Kamila Masłowska^b, Konrad Masłowski^b,
Włodzimierz Urbaniak^a, Robert Pietrzak^a,

^a Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

^b Kopalnia Węgla Brunatnego Sieniawa Sp. z o.o. Sieniawa, Os. Górnicze 11a

Podczas produkcji nadtlenków organicznych stosowanych m. in. jako inicjatory polimeryzacji, powstają znaczne ilości wody poprocesowej zawierającej nieprzereagowany nadtlenek wodoru, pozostałości nadtlenków organicznych oraz plastyfikatorów, stabilizatorów itp. Ze względu na zawartość niebezpiecznych składników w postaci nadtlenków, woda poprocesowa musi być unieszkodliwiana.

Przeprowadzone przez nas badania wykazały, że właściwości utleniające wody poprocesowej mogą być wykorzystane do przemysłowego przetwarzania węgla brunatnych i otrzymywania rozpuszczalnych związków humusowych, stosowanych w agrotechnice jako stymulatory wzrostu roślin.

Węgle brunatne należą do najzasobniejszych źródeł substancji humusowych w przyrodzie. W uproszczeniu substancje te definiowane są jako suma rozpuszczalnych frakcji kwasów huminowych i fulwowych oraz nierozpuszczalnych humin, przy czym kwasy huminowe to substancje rozpuszczalne w wodnych roztworach zasad, a kwasy fulwowe są rozpuszczalne w całym zakresie pH. Znaczenie agrotechniczne mają przede wszystkim rozpuszczalne związki humusowe. W praktyce, większość węgla brunatnych zawiera stosunkowo niewielkie ilości frakcji rozpuszczalnych, których udział można zwiększyć np. poprzez utlenianie silnymi utleniaczami, stosowanymi w dużych stężeniach i w wysokich temperaturach.

Okazało się, że woda poprocesowa może być bezpośrednio wykorzystana do przetwarzania związków humusowych o niskiej użyteczności w formy wysokowartościowe, a proces może być prowadzony w łagodnych warunkach. Dodatkowym efektem jest całkowity rozkład nadtlenków obecnych w wodzie poprocesowej, a więc jej pełne unieszkodliwienie.

Utlenienie węgla brunatnego za pomocą wody poprocesowej prowadzi do otrzymania nowego produktu humusowego, bogatego w niskocząsteczkowe struktury rozpuszczalne w całym zakresie pH. Analiza FTIR uzyskanych ekstraktów wskazuje, że są one bogate w grupy -COOH i C=O. Ich charakterystyka fizykochemiczna jest podobna do ekstraktów otrzymywanych w klasyczny sposób z leonardytu.

Przeprowadzone badania wykazały, że woda poprocesowa zamiast unieszkodliwiania, może być bezpośrednio wykorzystana, bez dodatkowych procesów przetwarzania, jako pełnowartościowy surowiec w innych procesach przemysłowych, np. do otrzymywania związków humusowych stosowanych w agrotechnice. Tym samym spełnia jeden z podstawowych warunków umożliwiających uznanie wody poprocesowej za produkt uboczny.

Podziękowanie: Badania współfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, projekt nr POIR.01.01.01.-00-0913/19.

67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



S10

**CHEMIA FIZYCZNA,
STRUKTURALNA
I TERMODYNAMIKA**

Otrzymywanie, właściwości, struktura i zastosowania nanofluidów z wielościennymi nanorurkami węglowymi i biopoliolamiMarzena Dzida¹, Karolina Brzóska^{1,2}, Sławomir Boncel^{3,4}¹Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice²Boryszew S.A. Oddział Boryszew ERG w Sochaczewie, ul. 15 Sierpnia 106, 96-500 Sochaczew³Faculty of Chemistry, Department of Organic Chemistry, Bioorganic Chemistry and Biotechnology, NanoCarbon Group, Silesian University of Technology, ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, Poland⁴Centre for Organic and Nanohybrid Electronics (CONE), Silesian University of Technology, ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, Poland

marzena.dzida@us.edu.pl

Opracowane zostały składy i metoda otrzymywania nanofluidów bazujących na biopoliolach: 1,2-propanodiolu, 1,3-propanodiolu i 1,2,3-propanotriolu z dodatkiem krótkich (średnica 50–80 nm, długość 0,5–2,0 μm) [1] i długich wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs) (średnica 60–80 nm, długość nominalna 770 μm), stabilizowanych poli(*N*-winylopirolidonem) (PVP40). Nanofluidy charakteryzowały się niespotykaną stabilnością sedymentacyjną, dla wybranych próbek wynoszącą nawet 5 lat oraz niezmiennymi w czasie gęstością oraz przewodnictwem cieplnym. Uzyskany został bardzo wysoki wzrost przewodnictwa cieplnego nanofluidów zawierających 1% wag. d-MWCNTs, wynoszący do 38% w stosunku do przewodnictwa cieplnego cieczy bazowej oraz do 55% w stosunku do przewodnictwa cieplnego 1,2-etanodiolu - konwencjonalnej cieczy przenoszącej ciepło, w temperaturze 298,15 K. Jest to najwyższy wzrost przewodnictwa cieplnego otrzymany dotychczas w literaturze przedmiotu dla tego typu układów. Wykorzystując techniki mikroobrazowania z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i jej odmiany kriogenicznej (cryo-TEM) oraz mikroskopii optycznej dokonano szczegółowej analizy struktury badanych nanofluidów. Wyjaśniony został mechanizm stabilizacji nanododatzków. Wykazano, że PVP40 owija się wokół MWCNTs uniemożliwiając ich zbliżanie się do siebie i agregowanie. W wyniku analizy porównawczej z układami na bazie cieczy jonowych zawierającymi d-MWCNTs [2], wyjaśniono mechanizm przenoszenia ciepła poprzez mostki termiczne utworzone przez d-MWCNTs. Dokonano przeniesienia skali metody otrzymywania nanofluidów i wykazano, że jakość otrzymanych nanofluidów w skali ułamkowo-technicznej jest równa jakości nanofluidów otrzymanych w skali laboratoryjnej, co stanowi ważny etap w drodze do aplikacji nanofluidów jako cieczy przenoszących ciepło.

Podziękowanie: M.D., S.B. dziękują za finansowe wsparcie Narodowe Centrum Nauki, numer grantu: 2021/41/B/ST5/00892.

1. K. Brzóska, A. Golba, M. Kuczak, A. Mrozek-Wilczkiewicz, S. Boncel, M. Dzida, ACS Sust. Chem. Eng. 2021, 9, 7369

2. M. Dzida, S. Boncel, B. Józwiak, H.F. Greer, M. Dulski, Ł. Scheller, A. Golba, R. Flamholz, G. Dzido, J. Dziadosz, A. Kolanowska, R. Jędrzyak, A. Blacha, K. Cwynar, E. Zorębski, C.E.S. Bernardes, M.J.V. Lourenço, C.A. Nieto de Castro, ACS Appl. Mat. Interf. 2022, 14, 50836

**Ciecze jonowe jako klucz do doskonalenia Sparfloksacyny:
rozpuszczalność i aktywność**

Aneta Pobudkowska, Agnieszka Śliwińska

Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska.

aneta.mirecka@pw.edu.pl

Problemy związane z niekorzystnymi właściwościami fizykochemicznymi i biologicznymi leków, zarówno dostępnych, jak i w fazie badań, skłaniają naukowców do poszukiwania nowych metod ich ulepszenia. Jedną z kluczowych strategii jest przekształcanie substancji leczniczej w formę soli, co zwiększa jej rozpuszczalność. Projektowanie farmaceutyków jako soli to istotny aspekt rozwoju leków, ponieważ sole stanowią około 50% wszystkich substancji leczniczych. Przekształcenie substancji aktywnej w sól to efektywna metoda poprawy stabilności termicznej, polimorfizmu oraz rozpuszczalności. Entalpia, temperatura topnienia i rozpuszczalność są kluczowe dla biodostępności leku. Dlatego projektowanie soli jest ważnym obszarem badań w chemii i farmakologii, oferującym potencjał do poprawy efektywności terapii.

W kontekście tych działań, przeprowadzono badanie mające na celu poprawę rozpuszczalności i dostarczania Sparfloksacyny, słabo rozpuszczalnego antybiotyku chinolonowego, poprzez tworzenie układów z cieciami jonowymi (API-IL). W badaniu zastosowano hydrofilowe czwartorzędowe sole amonowe różniące się długością łańcucha alkilowego oraz obecnością grup hydroksylowych. Otrzymane układy sparfloksacyna-ciecz jonowa (API-IL) zostały zsyntetyzowane z wydajnością (72 ± 6)% dla N6SPAR, N10SPAR, N10OHSPAR oraz 44% dla N6OHSPAR. Rozpuszczalność w wodzie, etanolu i 1-oktanolu oceniano metodami dynamicznymi i spektrofotometrycznymi, przy czym N6SPAR wykazał najwyższą rozpuszczalność w wodzie. Różnice w zachowaniu topnienia między pochodnymi ujawniono za pomocą kalorymetrii różnicowej (DSC). Badania z wykorzystaniem nośników lipidowych wykazały, że dłuższe łańcuchy alkilowe zwiększają inkorporację lipidów, podczas gdy grupy hydroksylowe ją zmniejszają.

Testy biologiczne nie wykazały istotnej cytotoksyczności, przy czym żywotność komórek pozostawała powyżej 50% przy stężeniach do 200 μ M, a aktywność przeciwbakteryjna była zachowana, z MIC wynoszącymi 61 nM (*E. coli*), 488 nM (*S. aureus*) i 1950 nM (*P. aeruginosa*). Zwiększoną skuteczność zaobserwowano dla N6OHSPAR przeciwko *E. coli* (dwukrotnie), a zmniejszoną dla N6SPAR przeciwko *P. aeruginosa* (czterokrotnie). Wyniki te podkreślają potencjał modyfikacji kationu IL w dostosowywaniu rozpuszczalności i bioaktywności, wspierając ich zastosowanie w zaawansowanych formułacjach leków, gdzie konwencjonalne podejścia są niewystarczające.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Politechnikę Warszawską (projekt RND NCHEM 5).



Zastosowanie cieczy jonowych i mieszanin eutektycznych w ekstrakcyjnym usuwaniu związków siarki z paliw modelowych – badania eksperymentalne i termodynamiczne

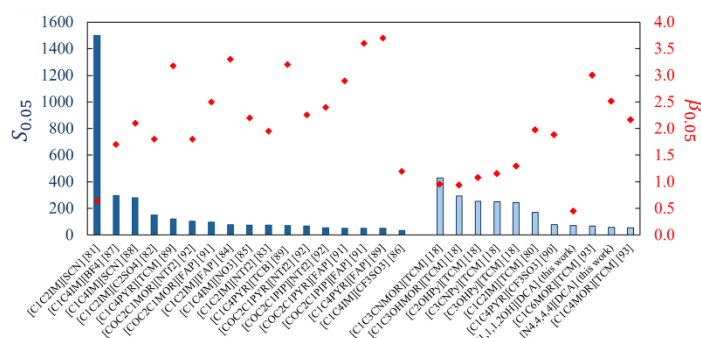
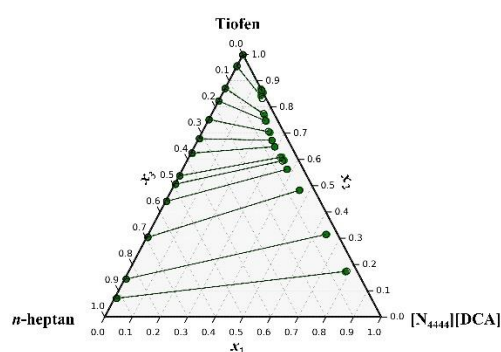
Marek Królikowski, Mikołaj Więckowski, Marta Królikowska

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska.

marek.krolikowski@pw.edu.pl

W związku z coraz bardziej rygorystycznymi regulacjami dotyczącymi zawartości siarki w paliwach, konieczne staje się poszukiwanie alternatywnych metod odsiarczania, skutecznych wobec trudno usuwalnych związków aromatycznych, takich jak tiofen, benzotiofen czy dibenzotiofen. W ramach niniejszej pracy przedstawiono zastosowanie cieczy jonowych (IL) i mieszanin eutektycznych (DES) w procesach ekstrakcyjnego usuwania siarki z paliw modelowych, opartych głównie na *n*-heptanie.

Badano układy trójskładnikowe typu {IL lub DES (1) + związek siarki (2) + *n*-heptan (3)}, dla których wyznaczono eksperymentalne dane równowagi ciecz-ciecz (LLE) w $T = 298,15$ K lub $308,15$ K. Analizie poddano zarówno IL z anionem $[DCA]^-$, jak i mieszaniny eutektyczne zawierające halogenkowe IL oraz glikole (etylowy, dietylenowy). W oparciu o uzyskane dane wyznaczono współczynniki selektywności i podziału, które posłużyły do oceny efektywności ekstrakcji^{1,2}.



Rys. 1. Równowaga fazowa ciecz – ciecz w układzie {[N₄₄₄₄][DCA] (1) + tiofen (2) + *n*-heptan (3)} w $T = 308,15$ K i $p = 0,1$ MPa. Wartości eksperymentalne i literaturowe selektywności i współczynnika podziału w procesie rozdzielania *n*-heptanu i tiofenu

W celu korelacji danych doświadczalnych zastosowano model NRTL, który umożliwił uzyskanie dobrego dopasowania (średnie odchylenie RMSD < 1%). Dodatkowo analizowano wpływ struktury kationu i anionu oraz stosunki molowe składników DES na efektywność procesu. Zaobserwowano, że cieczy jonowe zawierające anion $[DCA]^-$ charakteryzują się wyższą selektywnością ekstrakcji tiofenu niż klasyczne rozpuszczalniki (np. NMP czy sulfolan), a zastosowanie mieszanin eutektycznych pozwala istotnie obniżyć koszty oraz toksyczność układu.

Prezentowane wyniki stanowią podstawę do projektowania nowych, bardziej selektywnych i ekologicznych układów rozpuszczalników do głębokiego odsiarczania paliw, z uwzględnieniem aspektów termodynamicznych i praktycznych.

Podziękowanie: Badania finansowane ze środków Politechniki Warszawskiej.

1. M. Królikowski, J. Kobus, M. Więckowski, M. Królikowska, Chem. Eng. Res. Des. 2025, w trakcie recenzji.
2. M. Królikowski, A. Lipińska, Fluid Phase Equilib. 2019, 482, 11-23.

Microscopic and nanolithographically-induced thermal degradation and manipulation of selected 2D materials such as MoS₂, MoO₃ and CrSBrSaeed Sovizi, Robert Szoszkiewicz*Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.**rszoszkiewicz@chem.uw.edu.pl*

Thermochemical nanolithography (TCNL) is a robust method for nanoscale modifications and patterning of various materials (1). Herein, we extended the TCNL capabilities towards thermally-induced modifications of thin MoS₂ and CrSBr flakes in air (2). We performed careful atomic force microscopy studies and thermal TCNL calibration with Raman spectroscopy and analytic heat-flow models. We concluded that while TCNL cannot provide enough temperature to thermally oxidize and etch the basal planes of such flakes, it can deform instead the underlying Si and SiO₂ substrates and pattern the surfaces of 2D materials in some specific cases. In particular, TCNL enabled thermally-induced deposition of newly formed Cr oxides/hydroxides onto CrSBr basal planes. It was also able to pattern already oxidized MoS₂ layers and remove the tape residues remaining after tape-exfoliation. In addition to locally induced thermal changes, microscopic oxidation of the CrSBr crystals was studied upon their hot-plate heating. The CrSBr flakes showed thickness dependent oxidation temperature. X-ray photoelectron spectroscopy studies showed that CrSBr oxidation leads to formation of surface-bound Cr(III) oxides and/or hydroxides as well as some sulfates.

1. R. Szoszkiewicz et al., Nano letters 7 (4), 1064-1069 (2007).
2. S. Sovizi, R. Szoszkiewicz, under review (2025).



Wpływ jonów germanu na właściwości fizykochemiczne spinelu ZnCr_2Se_4 Izabela Jendrzejewska¹, Ewa Pietrasik¹, Tomasz Goryczka², Zbigniew Stokłosa²

1. Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
2. Instytut Inżynierii Materiałowej, Uniwersytet Śląski, ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

W temperaturze pokojowej ZnCr_2Se_4 jest półprzewodnikiem typu p ze spiralną strukturą magnetyczną (kąt spirali $\phi = 42 \pm 1^\circ$), temperaturą Néela równą 21 K, dodatnią wartością paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa ($\theta_{CW} \sim 90$ K) i stałą molową $C_M = 3,54$ K/mol [1,2]. Wartość momentu magnetycznego w stanie nasycenia wynosi $\mu_{sat} = 6,1 \mu_B$, moment efektywny $\mu_{eff} = 5,90 \mu_B$ [3]. Parametr sieciowy a wynosi $10,4891 \text{ \AA}$, zaś parametr anionowy u ma wartość $0,253$ [4]. W ZnCr_2Se_4 dominują dwa typy oddziaływań:

1. oddziaływania Cr-Se-Cr ferromagnetyczne
2. oddziaływania Cr-Se-Se-Cr antyferromagnetyczne

W związku z tym momenty magnetyczne jonów Cr^{3+} tworzą poniżej temperatury Néela płaską spiralę antyferromagnetyczną, a w płaszczyźnie (001) są uporządkowane ferromagnetycznie, o czym świadczy wysoka i dodatnia wartość paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa. Komórka elementarna ZnCr_2Se_4 zbudowana jest z jonów Se^{2-} , obsadzających pozycje węzłowe 32e (SG nr 227) oraz jonów Zn^{2+} , zajmujących 1/8 pozycji tetraedrycznych 8a i jonów Cr^{3+} , które zajmują 1/2 pozycji oktaedrycznych 16d. Dzięki temu otrzymujemy dwie różne podsieci w sieci krystalicznej. Obecność nieobsadzonych luk w podsieciach stwarza możliwość podstawienia jednego pierwiastka drugim w dużym zakresie stężeń. Dzięki temu właściwości fizykochemiczne ZnCr_2Se_4 można modyfikować za pomocą domieszek wprowadzanych do jego sieci.

Związki chemiczne o ogólnym wzorze $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x = 0.1 - 0.5$) otrzymano w wyniku wysokotemperaturowego spiekania stechiometrycznych ilości ZnSe , GeSe i Cr_2Se_3 w warunkach wysokiej próżni. Dla otrzymanych związków wyznaczono składy chemiczne (SEM) oraz określono strukturę metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Właściwości magnetyczne wyznaczono przy użyciu magnetometru nadprzewodzącego SQUID, natomiast właściwości cieplne wyznaczono za pomocą systemu Labsys Evo. Analiza rentgenowska wykazała, że otrzymano związki jednofazowe o strukturze spinelu. Wyznaczone wartości parametrów sieciowych rosną wraz ze wzrostem ilości wbudowanego germanu. Badania magnetyczne wykazały obniżenie paramagnetycznego punktu Curie-Weissa, co wskazuje na wzrost oddziaływań antyferromagnetycznych. Na krzywych DSC nie obserwuje się wyraźnego piku endotermicznego, co wskazuje na trwałość badanych próbek do temperatury ok. 1200°C .

1. P. K. Baltzer, H. W. Lehmann, M. Robbins, Phys. Rev. Lett., 1965, **15**, 493.
2. A. Menth, A. R. von Neida, L. K. Schick, D. L. Malm, J. Phys. Chem. Solids, 1972, **32**, 1338.
3. G. Bush, B. Magyar, O. Vogt, Solid State Comm., 1969, **7**, 509.
4. J. Hemberger, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl, arXiv: cond-mat/0607811, 2006.

Ferroiczne i półprzewodnikowe właściwości wybranych, hybrydowych soli jodoantymonianów(III) i jodobizmutanów(III)Przemysław Szklarz¹, Anna Gągor², Anna Piecha¹, Ryszard Jakubas¹, Arkadiusz Selerowicz¹¹Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, ²Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, przemyslaw.szklarz@uwr.edu.pl

Halogenobizmutany (III) i halogenoantymoniany(III) wzbudzają duże zainteresowanie pośród hybrydowych soli organiczno-nieorganicznych ze względu na ich spory potencjał aplikacyjny. Obejmuje on nieliniowe materiały dielektryczne, optyczne jak również układy wykorzystujące zjawisko fotokonwersji, takie jak ogniwa słoneczne czy fotodetektory. Obecnie prowadzone są szeroko zakrojone badania nad wieloma związkami o strukturze perowskitu lub równoważnej, w których atomy ołowiu byłoby zastąpione przez inny, mniej toksyczny metal. Materiały na bazie Bi(III) i Sb(III) reprezentują tutaj obiecujący kierunek badań, ponieważ wykazują mniejszą toksyczność i lepszą stabilność w powietrzu w stosunku do materiałów zawierających ołów. Ponadto wiele z tych związków krystalizuje w polarnych grupach przestrzennych wykazujących nieliniowe właściwości optyczne, piezoelektryczne i ferroiczne (ferroelastyczne/ferroelektryczne).

W prezentacji przedstawione zostaną wyniki badań nad strukturą, właściwościami ferroicznymi i półprzewodnikowymi nowych hybrydowych soli antymonu(III) i bizmutu(III) z kationami: formamidyniowym ($\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$), guanidyniowym ($\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$), pyrazoliowym ($\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5^+$) i trimetylosulfoniowym ($(\text{S}(\text{CH}_3)_3)^+$) (Tab.1.).

	Ferroelektryk	Ferroelastyk	E_g [eV]	Lit.
$(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	No	Yes	2.17	[1, 2]
$(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	No	Yes	2.05	[1, 2]
$(\text{NH}_2\text{CHNH}_2)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	Yes	Yes	2.10	[3]
$(\text{NH}_2\text{CHNH}_2)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	Yes	Yes	1.85	[4]
$(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	No	Yes	2.10	[5]
$(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	No	Yes	1.97	[5]
$(\text{S}(\text{CH}_3)_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	No	?	2.27	[6, 7]
$(\text{S}(\text{CH}_3)_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	No	Yes	2.10	[6, 7]

Tab. 1. Kluczowe właściwości ferroiczne i półprzewodnikowe omawianych materiałów.

Podziękowanie: Prace zostały sfinansowane ze środków grantu 2022/47/B/ST8/02199

1. P. Szklarz, A. Pietraszko, R. Jakubas, G. Bator, P. Zieliński, M. Gałązka, J. Phys. Condens. Matter. 20 (2008) 1.
2. P. Szklarz, M. Śmiałkowski, G. Bator, R. Jakubas, J. Cichos, M. Karbowski, W. Medycki, J. Baran, J. Mol. Struct. 1226 (2021) 129387.
3. P. Szklarz, R. Jakubas, A. Gągor, G. Bator, J. Cichos, M. Karbowski, Inorg. Chem. Front. 7 (2020) 1780.
4. P. Szklarz, A. Gągor, R. Jakubas, P. Zieliński, A. Piecha-Bisiorek, J. Cichos, M. Karbowski, G. Bator, A. Cizman, J. Mater. Chem. C. 7 (2019) 3003.
5. P. Szklarz, R. Jakubas, W. Medycki, A. Gągor, J. Cichos, M. Karbowski, G. Bator, Dalton Trans. 51 (2022) 1850.
6. P. Szklarz, A. Gągor, R. Jakubas, W. Medycki, G. Bator, Dalton Trans. 52 (2023) 11981.
7. J. Möbs, S. Pan, R. Tonner-Zech, J. Heine, Dalton Trans. 51 (2022) 113778.. J. Chem. 2005, 77, 2405

Krystalografia NMR w wysokim polu magnetycznym dla binarnych kryształów molekularnych

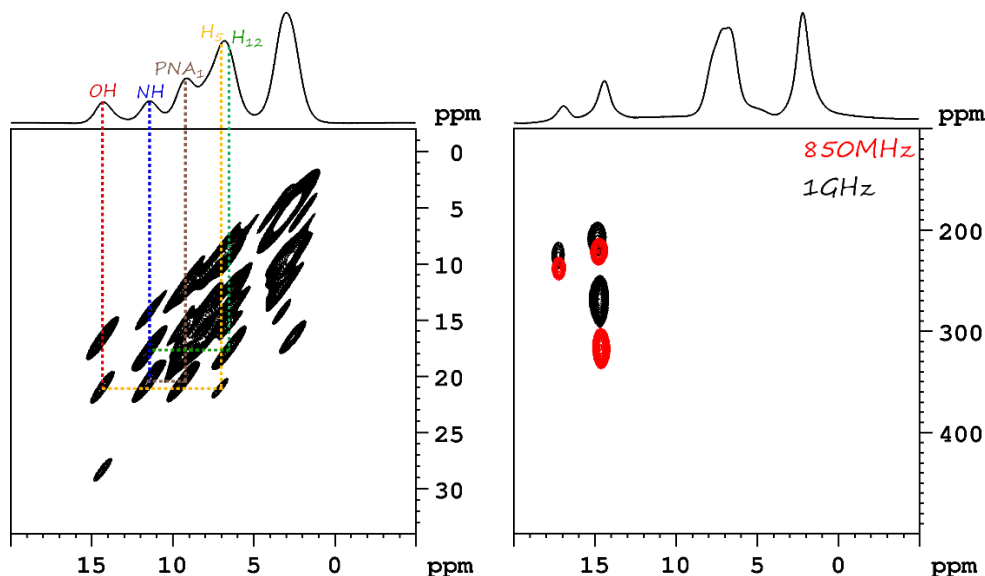
Przemysław Nowak^{1,2}, Agata Jeziorna,¹ Piotr Paluch,¹ Marcin Oszejka,³ Marta K. Dudek¹

¹Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź; marta.dudek@cbmm.lodz.pl

²Szkoła Doktorska BioMedChem UŁ i Instytutów PAN w Łodzi, ul. Matejki 21/23, 90-237 Łódź

³Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków.

Krystalografia NMR, łącząca spektroskopię NMR ciała stałego, proszkową dyfrakcję rentgenowską i obliczenia teoretyczne, umożliwia niejednokrotnie precyzyjny opis struktury krystalicznej nawet wtedy, gdy dyfrakcja rentgenowska na monokryształach nie może być zastosowana (np. z powodu sposobu otrzymania danej fazy krystalicznej lub jej inherentnych własności). Z drugiej strony, nie jest to technika prosta do zastosowania, m.in. dlatego, że widma ciał stałych mają znacznie poszerzone linie rezonansowe, co utrudnia rozdzielenie sygnałów, przypisanie ich czy uzyskanie znaczących więzów strukturalnych, nawet przy zastosowaniu zaawansowanych metod dwuwymiarowych [1,2]. Z tego powodu przeprowadzenie pomiarów w wysokich polach magnetycznych oferuje bezprecedensowy wgląd w strukturę kryształów (Rysunek 1). W tej prezentacji zostanie pokazane zastosowanie krystalografii NMR do rozwiązywania kilku wybranych zagadek strukturalnych, dla których odpowiedzi nie można było znaleźć stosując inne metody eksperymentalne. Dotyczy to m.in. określenia formy tautomerycznej obecnej w kokryształach meloksykamu i pirazyny, odkrycia i „udokładnienia” ukrytego dla innych technik nieporządku w polimorficznych kokryształach meloksykamu z pirazolem, czy jednoznacznego rozróżnienia między solami i kokryształami w różnych układach meloksykam:imidazol.



Rys. 1. Widmo ^1H - ^1H DQ-SQ Back-to-Back układu meloksykam:pirazyna (lewa strona) zarejestrowane na spektrometrze 1GHz i nałożenie dwóch widm ^1H - ^{14}N T-HMQC zarejestrowanych na aparatach 1GHz i 850 MHz dla układu meloksykam:imidazol (prawa strona).

Podziękowanie: Badania finansowane z Narodowego Centrum Nauki (grant 2022/46/E/ST4/00392). Obliczenia zostały przeprowadzone dzięki grantowi PLG/2024/017624 w ramach polskiej infrastruktury obliczeniowej PLGrid (Centrum HPC: ACK Cyfronet AGH).

1. D. L. Bryce [ed.] Modern NMR Crystallography: Concepts and Applications, 2025 Royal Society of Chemistry.

2. M. Khalaji, P. Paluch, M. J. Potrzebowski, M. K. Dudek. Solid State Nucl. Magn. Reson. 2022, 121, 101813

Krystalizacja oraz właściwości ciał stałych i ich rola w rozwoju produktów farmaceutycznych – nowe szanse i wyzwania

Michał Sowa

Novartis Pharma AG, Technical Research & Development, Materials Science

michal.sowa@novartis.com

Doustne, stałe formy podawania leków (tabletki, kapsułki, proszki) są jedną z preferowanych metod dostarczania leków, stanowiąc około 60% wszystkich form dostępnych na rynku. Ich zalety obejmują łatwość podawania, dokładne dawkowanie, stabilność i pozytywny wpływ na przestrzeganie zaleceń przez pacjenta. Na skuteczność stałych form wpływają właściwości fizykochemiczne związku farmaceutycznie czynnego, w tym rozpuszczalność, szybkość rozpuszczania oraz stabilność chemiczna i fizyczna. Właściwości substancji czynnych są z kolei ściśle związane z formą stałą leku. Kontrola polimorfizmu, a także tworzenie soli, kokryształów lub form amorficznych zalicza się do powszechnych sposobów zmiany właściwości i poprawy działania leków *in vivo*.

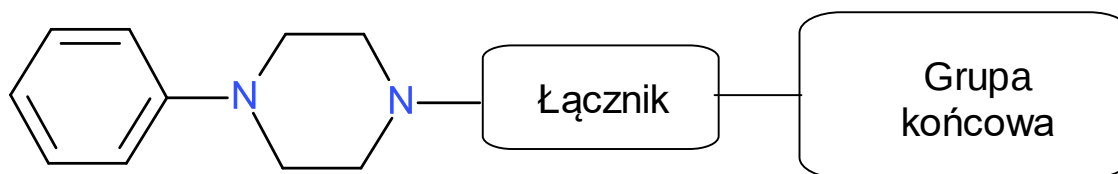
Produkcja substancji oraz produktów leczniczych, w celach zarówno klinicznych jak komercyjnych, składa się z szeregu operacji jednostkowych. Wśród nich krystalizacja stanowi jedną z kluczowych operacji. Oprócz tego, że jest preferowanym sposobem oczyszczania chemicznego, umożliwia również kontrolę stanu stałego, a także wielkości i kształtu cząstek, co z kolei wpływa na wytwarzalność leku i jego ostateczną efektywność. Ciągłe postępy w badaniach farmaceutycznych umożliwiają lepsze zrozumienie właściwości fizykochemicznych form stałych. Jednocześnie szanse na szybkie odkrycie najlepszej formy stałej wzrastają, a rozwój i przenoszenie procesu krystalizacji do większej skali staje się lepiej zaprojektowane i mniej iteracyjne. Jakie są największe wyzwania w opracowaniu końcowego produktu i jeszcze szybszym dostarczeniu go pacjentom?



LCAP - struktura a aktywność

Małgorzata Szczesio¹, Wiesława Lewgowd², Andrzej Bojarski³¹*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*²*Zakład Farmacji Szpitalnej, Wydział Farmaceutyczny, Łódzki Uniwersytet Medyczny
ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź*³*Zakład Chemii Leków, Instytut Farmakologii im. Jerzego Maja
Polskiej Akademii Nauk, Smętna 12, 31-343 Kraków*

Depresja staje się coraz powszechniejszą chorobą – znakiem naszych czasów i dotyka nie tylko dorosłych, ale i dzieci. Długołańcuchowe pochodne arylopiperazyn (LCAP) są potencjalnymi lekami przeciwdepresyjnymi. Aktywność wielu leków jest związana z oddziaływaniem na różnego typu receptory serotoninowe (5-HT). [1,2]



LCAP składa się z trzech podjednostek: część arylopiperazynowa, łańcuch węglowy, grupa terminalna [1-2]. Arylopiperazyny zalicza się do jednej z grup ligandów receptorów serotoninowych 5-HT_{1A}. Analiza budowy LCAP skupia się na długości łącznika, protonowaniu grupy piperazynowej oraz podstawieniu grupy aromatycznej. Dodatkowo w poszukiwaniu nowych aktywnych związków wykorzystywana jest analiza ADME, toksyczność oraz dokowanie molekularne. Wszystkie te badania prowadzą do określenia farmakoforu.

1. W. Lewgowd, A.J. Bojarski, M. Szczesio, A. Olczak, M.L. Głowska, S. Mordalski & A. Stańczak, *European Journal of Medicinal Chemistry* 46 (2011) 3348-3361
2. M.L. López-Rodriguez, D. Atala, B. Benhamú, M.J. Morcillo, A. Viso B. *Curr. Med. Chem.* 9 (2002) 443-469.

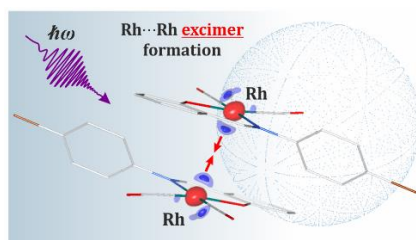
Zależności między strukturą a właściwościami luminescencyjnymi związków koordynacyjnych rod(I) i srebra(I) w ciele stałym

Katarzyna N. Jarzemska¹, V. Vijayakumar-Syamala¹, P. Łaski¹, R. Kamiński¹, A. Bink²

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa. ²Free State, Nelson Mandela Drive, Bloemfontein, RPA

katarzyna.jarzemska@uw.edu.pl

Szczegółowe badania oddziaływań światła i materii są kluczowe dla zrozumienia mechanizmów wielu procesów (bio)chemicznych, natury stanów wzbudzonych, dynamiki strukturalnej, właściwości materiałów i możliwości ich kontroli. Taką wiedzę można wykorzystać do projektowania nowych, efektywnych materiałów funkcjonalnych do zastosowań w optoelektronice, systemach konwersji energii słonecznej, czujnikach, itp. Wiele z takich materiałów to materiały stałe, a zatem kryształy stanowią wygodne układy modelowe, gdyż można je stosunkowo łatwo badać za pomocą metod krystalograficznych. Aby śledzić krótkotrwałe stany przejściowe, należy zastosować zaawansowane podejścia, takie jak metody pompa (laser) -sonda (X-ray) połączone z krystalografią seryjną lub metodą Lauego. Z kolei w celu sprawdzenia zmian właściwości wraz ze zmianami strukturalnymi pomocne są metody wysokociśnieniowe - spektroskopowe i strukturalne.



Rys. 1. Mapa fotoróżnicowa ($F^{\text{ON}}_{100\text{ ps}} - F^{\text{OFF}}$) wygenerowana dla struktury **Rh-4-Br** pokazująca gęstości elektronowej w stanie S1 względem geometrii stanu podstawowego S0 (izopowierzchnia pełna $\pm 0.50 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; izopowierzchnia półprzezroczysta, $\pm 0.41 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; niebieski- dodatni, czerwony – ujemny).

Z chemicznego punktu widzenia związki koordynacyjne zawierające centra metali przejściowych o konfiguracjach elektronicznych d^8 – d^{10} należą do niezwykle interesujących układów luminescencyjnych. Takie centra metali mają skłonność do tworzenia wewnątrz- i/lub wewnątrzcząsteczkowych krótkich kontaktów metal-metal, które zwykle wpływają na charakter najniższych stanów emisyjnych. Wyniki, które zostaną tu przedstawione, zostały uzyskane dla związków rod(I) (prekatalizatorów reakcji Monsanto) [1] oraz modelowych kompleksów metali monetarnych [2], w których występują oddziaływania metalofilowe. Układy te zostały scharakteryzowane strukturalnie i spektroskopowo w warunkach standardowych, a następnie przy zmiennej temperaturze i wysokim ciśnieniu. Co więcej, dla części z nich przeprowadzono analizy foktokrystalograficzne, w celu uchwycenia krótko żyjących stanów wzbudzonych (Rys. 1). W ten sposób udało się określić naturę stanów emisyjnych oraz znaleźć korelacje między strukturą a właściwościami spektroskopowymi badanych związków w stanie krystalicznym.

Podziękowanie: SONATA BIS (grant nr: 2020/38/E/ST4/00400) Narodowe Centrum Nauki, Wrocławskie Centrum Sieciowo-Superkomputerowe (grant nr: 285).

1. P. Łaski; L. Bosman, J. Drapała, R. Kamiński, D. Szarejko, P. Borowski, A. Roodt, R. Henning, A. Brink, K. N. Jarzemska, J. Phys. Chem. Lett. 2024, 15 (41), 10301.

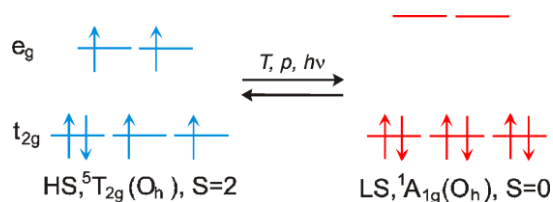
2. K. N. Jarzemska, R. Kamiński, K. F. Dziubek, M. Citroni, D. Paliwoda, K. Durka, S. Fanetti, R. Bini, Inorg. Chem. 2018, 57 (14), 8509-8520.

**Wielotorowe, niekonwencjonalne oraz modulowane
światłem przemiany spinowe**Vladyslav Maliuzhenko, Aleksandra Tołoczko, Marcin Kaźmierczak,
Marek Weselski, Robert Bronisz

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

robert.bronisz@uwr.edu.pl

Zjawisko spin crossover polega na odwracalnej zmianie struktury elektronowej występującej w związkach koordynacyjnych jonów metali o konfiguracji d^4 – d^7 , którą można wywołać zmianą temperatury, przyłożeniem ciśnienia bądź za pomocą światła.^{1,2} Z przebudową struktury elektronowej (Rys. 1) związana jest zmiana długości wiązania metal–ligand. Jest ona szczególnie duża w związkach koordynacyjnych Fe(II) – przemianie HS $\rightarrow$ LS towarzyszy w takim wypadku zmniejszenie długości wiązania Fe–N o około 0.2 Å. Powstałe zaburzenie wywiera wpływ na sąsiednie cząsteczki oraz poprzez kontakty międzycząsteczkowe rozprzestrzenia się na całą sieć krystaliczną. W rezultacie mogą wystąpić przemiany strukturalne modyfikujące właściwości pozostałych centrów spin crossover, a proces może stać się kooperatywny. Przemiana spinowa może w takim wypadku mieć charakter połowiczny bądź wielostopniowy, może też wystąpić efekt histerezy.



Rys. 1. Schemat rozszczepienia orbitali d w wysokospinowych (HS) i niskospinowych (LS) oktaedrycznych związkach koordynacyjnych Fe(II).

Prowadzone przez nas badania są ukierunkowane na syntezę nowych układów spin crossover, wykazujących między innymi nietypowy charakter przemiany. W celu zwiększenia prawdopodobieństwa wystąpienia takich nietypowych przemian spinowych jako elementy budulcowe wykorzystujemy giętkie cząsteczki ligandów. W szczególności ligandy mostkujące, w których donory azolowe (1- oraz 1,5-dipodstawione 1,2,3-triazole, a także 1- i 2-podstawione tetrazole), spięte są łącznikiem alkilowym. Ich obecność może powodować występowanie przemian fazowych powiązanych ze zmianami konformacyjnymi. W efekcie zachodzące przemiany strukturalne mogą wywierać silniejszy wpływ na stan spinowy niż działające równocześnie zaburzenie zewnętrzne, wynikające np. ze zmiany temperatury. W takich warunkach przebieg przemiany spinowej może być skomplikowany – może np. przypominać sinusoidę bądź pętlę Möbiusa. Rodzi to nadzieję, że w przypadku opracowania metody kontrolowania struktury związku koordynacyjnego w sposób dynamiczny, np. za pomocą światła, będzie możliwe także jednoczesne sterowanie stanem spinowym.

1. P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2024.
2. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, **2013**

Dynamiczna krystalografia kwantowa

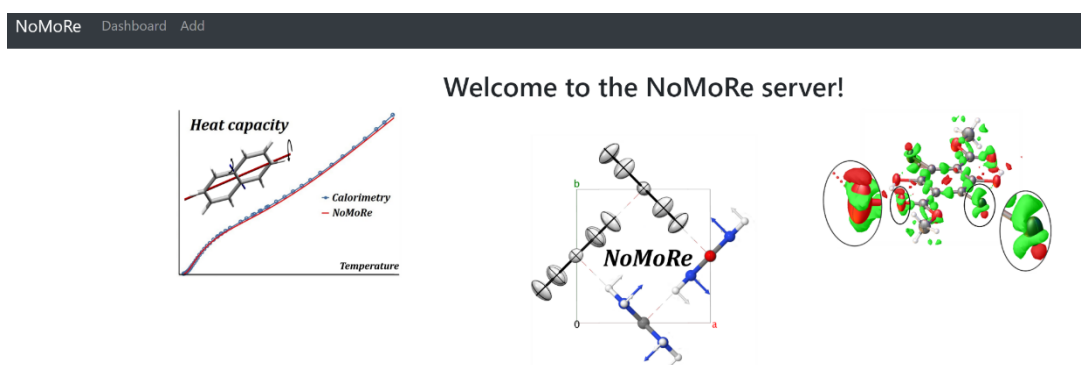
Anna Hoser¹, Helena Butkiewicz¹, Anders Ø. Madsen², Michał Chodkiewicz¹

^{*1}Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, Warszawa, a.hoser@uw.edu.pl

²Department of Pharmacy, University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark

Obecnie jesteśmy świadkami dynamicznego rozwoju eksperymentalnych technik dyfrakcyjnych. Nowoczesne źródła promieniowania rentgenowskiego oraz zaawansowane detektory umożliwiają zbieranie danych dyfrakcyjnych z niespotykaną dotąd dokładnością i precyzją. Postęp ten wymaga zastosowania nowoczesnych modeli teoretycznych, które pozwolą na pełne wykorzystanie informacji zawartych w eksperymentalnych danych. Intensywność refleksów uzyskiwanych podczas monokrystalicznego pomiaru dyfrakcyjnego zależy zarówno od rozkładu gęstości elektronowej w komórce elementarnej, jak i od drgań termicznych atomów – aby poprawnie opisać wyniki eksperymentów rentgenowskich konieczny jest poprawny opis zarówno gęstości elektronowej jak i drgań atomów. Powstało wiele modeli dzięki którym możemy opisać gęstość elektronową — przykładem mogą być model multipolowy Hansena-Coppensa [1] czy też metoda Hirshfeld Atom Refinement (HAR) [2]. Wkład pochodzący od drgań sieci oraz drgań poszczególnych atomów od ponad stu lat opisywany jest przy użyciu anizotropowych czynników przemieszczeń (ADPs).

W niniejszym wystąpieniu przedstawię metodę Normal Mode Refinement (NoMoRe), w której częstości dla niektórych drgań normalnych, uzyskiwane na drodze periodycznych obliczeń DFT, udokładniane są względem danych z pomiarów metodą monokrystalicznej dyfrakcji rentgenowskiej [1]. Podejście to umożliwia wyznaczanie dokładnych ADP, w tym także dla atomów wodoru, oraz pozwala na uzyskiwanie właściwości termodynamicznych — takich jak pojemność cieplna czy entropia — dla kryształów molekularnych, które wciąż są trudne do uzyskania wyłącznie za pomocą teoretycznych metod obliczeniowych [3–6]. Zaprezentuję przykładowe zastosowania NoMoRe, m.in. w przewidywaniu pojemności cieplnej i szacowaniu energii swobodnych polimorfów, na przykładzie takich związków jak pyrazynamid i kwas pyroglutaminowy. Przedstawię również najnowszą wersję metody NoMoRe, która umożliwia dopasowanie gęstości elektronowej z użyciem niesferycznych modeli atomów (TAAM lub HAR), a także zaktualizowaną wersję platformy internetowej NoMoRe (<https://nomore.chem.uw.edu.pl>).



Rys. 1. Ilustracja server nomore.chem.uw.edu.pl

Podziękowanie: SONATA17 grant 2021/43/D/ST4/03136

- [1] N. K. Hansen and P. Coppens, *Acta Crystallographica Section A*, 1978, 34, 909-921.
- [2] S. C. Capelli, H.-B. Burgi, B. Dittrich, S. Grabowsky and D. Jayatilaka, *IUCrJ*, 2014, 1, 361-379.
- [3] A. A. Hoser and A. Ø. Madsen, *Acta Crystallographica Section A*, 2016, 72, 206-214.
- [4] A. A. Hoser and A. Ø. Madsen, *Acta Crystallographica Section A*, 2017, 73, 102-114.
- [5] A. A. Hoser, M. Sztylko, D. Trzybiński and A. Ø. Madsen, *Chemical Communications*, 2021, 57, 9370- 9373.
- [6] A. A. Hoser, T. Rekis, A. Ø. Madsen, *Acta Crystallographica Section B*, 2022, 78, 416-424

**Zatłoczone makrocykliczne tektony: racemiczne kontra
optycznie czynne układy inkluzyjne**

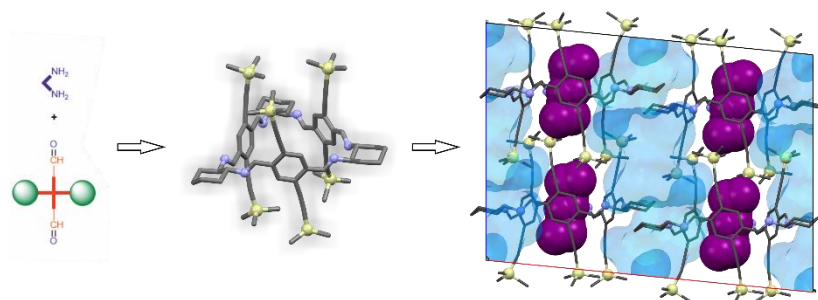
Agnieszka Czapik, Natalia Prusinowska, Marcin Kwit

*Zakład Stereochemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

agnieszka.czapik@amu.edu.pl

Chiralne, ale symetryczne cykliczne poliazamakrocykle o kształtach przypominających figury geometryczne stanowią interesujący obiekt badań, zarówno na poziomie molekularnym, jak i supramolekularnym.[1,2] Pojedyncze cząsteczki makrocykla mogą być stosowane jako efektywne ligandy i katalizatory w syntezie asymetrycznej, natomiast w fazie skondensowanej cząsteczki makrocykliczne oddziałują niekowalencyjnie, tworząc porowate struktury wyższego rzędu: od dyskretnych klatek molekularnych poprzez amorficzne agregaty molekularne, do materiałów krystalicznych, zdolnych do absorbowania cząsteczek gości[3]. Jednocześnie, ze względu na wysoką stabilność termiczną oraz chemiczną, spektrum zastosowań krystalicznych materiałów opartych na makrocyklach może być zdecydowanie szersze niż w przypadku materiałów koordynacyjnych lub dynamicznych układów kowalencyjnych, takich jak MOF czy COF.

Wykazano, że charakter układu π -elektronowego i grup funkcyjnych w łącznikach aromatycznych kontroluje stechiometrię tworzących się produktów i ma kluczowe znaczenie dla dalszych zastosowań tych makrocykli w tektonice molekularnej[4]. Ponieważ chemia chiralnych i trwałych pod względem kształtu makrocyklicznych poliimin zawierających objętościowe podstawniki jest wciąż na wczesnym etapie badań, nasze zainteresowanie skupiliśmy na wysoce zatłoczonych makrocyklach, jako cząsteczkach o znacznym potencjale w inżynierii krystalicznej (Rys1)[4]. Badaniom poddaliśmy zarówno formy optycznie czynne makrocykli jak i racematy. Pokazaliśmy, jak zmiany wymagań sterycznych podstawników oraz warunki procesu krystalizacji wpływają na strukturę krystaliczną badanych związków. Omówiony zostanie sposób upakowania tych związków w sieci krystalicznej, z uwzględnieniem ich zdolności do tworzenia układów inkluzyjnych.



Rys. 1. Otrzymywanie, struktura cząsteczki oraz upakowanie w kryształce cząsteczek zatłoczonego sterycznie makrocykla modelowego.

Podziękowanie: Badania finansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki, grant nr UMO-2023/49/B/ST5/00574.

1. J. Gawroński, H. Kołbon, M. Kwit, A. Katrusiak, J. Org. Chem. 2000, 65, 5768-5773.
2. M. Kwit, J. Grajewski, P. Skowronek, M. Zgorzelak, J. Gawroński, Chem. Rec. 2019, 19, 213-237.
3. G. Zhang, X. Zhu, L.O. Alimi, X. Liu, A. Chen, B.M. Moosa, N.M. Khashab, J. Mater. Chem. A, 2024, 12, 6875-6879.
4. N. Prusinowska, M. Bardziński, A. Janiak, P. Skowronek, M. Kwit, Chem. Asian J. 2018, 13, 2691-2699.

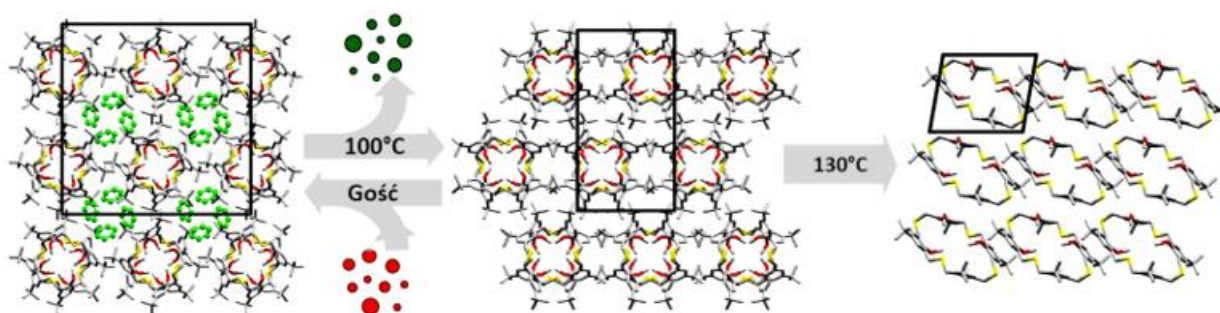
Receptywne kryształy organicznych związków makrocyklicznych

Renny Louis Anto Maria Losus, Liliana Dobrzańska

Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Gagarina 7, 87-100, Toruń

lianger@umk.pl

Receptywne kryształy organicznych związków makrocyklicznych są fascynującym odkryciem w dziedzinie chemii materiałowej oraz chemii supramolekularnej, która dotychczas sprowadzała się głównie do chemii roztworu.¹ Kryształy te reagują na bodźce zewnętrzne i wykazują zdolność do interakcji z cząsteczkami-gości. Ta „receptywność” pozwala im na wychwytywanie, magazynowanie lub transformacje cząsteczek wprowadzanych gości, umożliwiając tym samym zastosowanie bazujących na nich materiałów w rozpoznawaniu molekularnym, magazynowaniu gazów, separacji i detekcji.^{2,3} W przeciwieństwie do polimerów koordynacyjnych, których kryształy również mogą być podatne na wpływ czynników zewnętrznych, molekularne kryształy związków organicznych bazują na dużo słabszych, niekowalencyjnych oddziaływaniach międzycząsteczkowych. Zwiększa to ich szanse na selektywne rozpoznawanie cząsteczek gości, a tym samym ich potencjał do zastosowań jako sensory chemiczne, gdzie precyzyjne rozpoznawanie i kontrolowane uwalnianie małych cząsteczek mają kluczowe znaczenie.



Rys. 1. Szereg zmian strukturalnych indukowanych w kryształ organicznego związku makrocyklicznego

Związki makrocykliczne, takie jak kaliksareny czy pillarareny stanowią w powyższym kontekście idealny materiał badawczy, ze względu chociażby na łatwość ich syntetycznych modyfikacji. Niska komplementarność geometryczna cząsteczek w kryształach utrudnia ich efektywne upakowanie, a tym samym ułatwia zachodzenie zmian na poziomie supramolekularnym. Podczas tej prezentacji przedstawione zostaną przykłady receptywnych kryształów oraz osiągnięcia naszej grupy badawczej w tej tematyce.

Podziękowanie: Chcielibyśmy podziękować Narodowemu Centrum Nauki za finansowanie badań w tytułowej tematyce (granty numer: 2014/14/E/ST5/00611, 2022/47/I/ST5/02127). Ponadto chcielibyśmy podziękować za finansowanie uzyskane na badania prowadzone w obrębie grupy Inżynierii Krystalicznej i Zaawansowanej Charakterystyki Ciała-Stałego w ramach programu IDUB/UMK.

1. J. Thomas, G. Reekmans, P. Adriaenssens, L. Van Meervelt, M. Smet, W. Maes, W. Dehaen, L. Dobrzańska, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 10237
2. Z. Xu, W. Yang, H. Liu, S. Jiang, A. C.-H. Sue, *JACS Au* 2024, 4, 3475
3. M. Rahmani, C. R. M. O. Matos, S.-Q. Wang, A. A. Bezrukov, A. C. Eaby, D. Sensharma, Y. Hjej-Andaloussi, M. Vandichel, M. J. Zaworotko, *JACS* 2023, 145, 27324

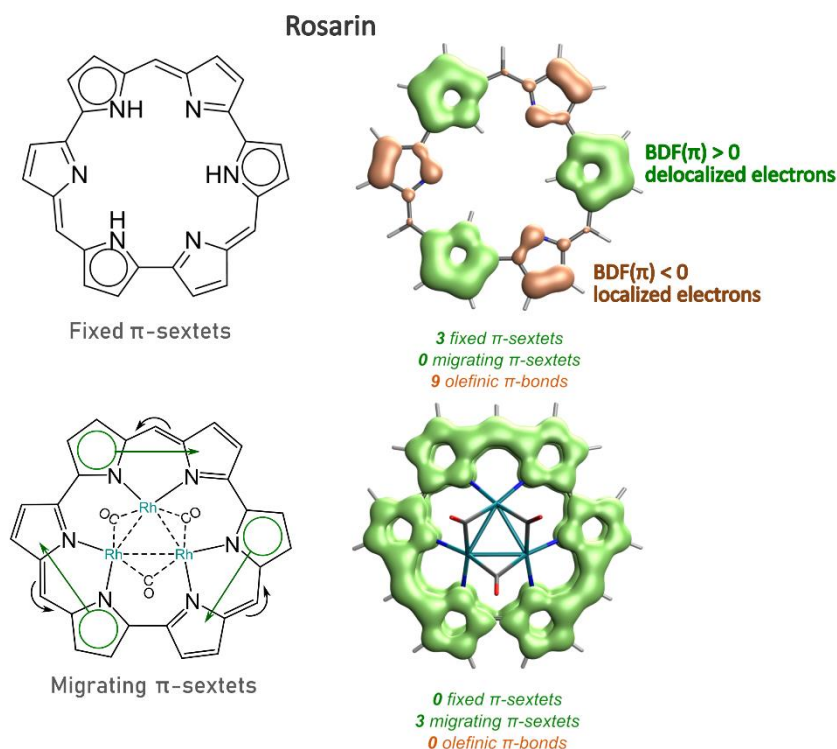
Funkcja Delokalizacji Wiązań (BDF) – Rozwikłanie Zagadki Struktury π -Elektronowej

Paweł Wieczorkiewicz^{a,b}, Dariusz Szczepanik^b, Halina Szatyłowicz^a

^a Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ^b Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński

pawel.wieczorkiewicz.dokt@pw.edu.pl

W prezentacji zostanie przedstawiona Funkcja Delokalizacji Wiązań (BDF(r), Bond Delocalization Function), nowe podejście do analizy struktury π -elektronowej cząsteczek.¹ BDF(r) jest zdefiniowany w oparciu o wprowadzony w 2014 r. formalizm EDDB (Electron Density of Delocalized Bonds), który umożliwia rozkład, z pierwszych zasad, gęstości elektronowej na gęstości elektronów zlokalizowanych i zdelokalizowanych.² BDF(r) umożliwia jednoczesną wizualizację elektronów zlokalizowanych (o charakterze olefinicznym) i zdelokalizowanych (m.in. o charakterze aromatycznym). Skomplikowany obraz interferencji orbitali π odpowiadający za (de)lokalizację elektronów tłumaczony jest na łatwe w interpretacji kolorowe mapy. Mapy BDF(r) pozwalają szybko zidentyfikować dominujące struktury rezonansowe; te, które definiują reaktywność i właściwości fizykochemiczne cząsteczek. Zaprezentowane przykłady zastosowań w układach poli- i makrocyclicznych zobrazują możliwości predykcyjne i interpretacyjne BDF(r).



Rys. 1. Struktura π -elektronowa rozaryny i jej kompleksu Rh. Dominujące struktury rezonansowe Clara na podstawie map BDF(r).

Podziękowanie: Badania sfinansowano ze środków NCN SONATA BIS 11, tytuł projektu: „Entropowo-informacyjne źródła aromatyczności chemicznej: teoria i zastosowania” (2021/42/E/ST4/00332)

1. D. W. Szczepanik, P. Wieczorkiewicz, artykuł wysłany 2025

2. D. W. Szczepanik, M. Andrzejak, K. Dyduch, E. Żak, M. Makowski, G. Mazur, J. Mrozek, Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16, 20514

Mechanistic insights into the formation of [Hg-CH₃-X_n] organometallic compounds in gas phase by cationic, anionic and neutral transformations: experimental and theoretical studies

Kinga Podgórnika^{1,2}, Kacper Błaziak^{1,2}

¹Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089, Warszawa

²Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Pasteura 1, 02-093, Warszawa

Methylmercury (Hg-CH₃) is a compound with extremely high toxicity to living organisms. Moreover, it is characterised by considerable persistence in the environment¹, which favours long-term exposure of organisms to it. Understanding the chemical mechanisms that lead to the formation of this type of compound is key to identifying the factors that influence its emission and spread in the environment. **The main objective of the project** was to investigate in detail the mechanism of formation of Hg-CH₃-X_n compounds by the decarboxylation reaction of acetic acid salts in gas phase and to determine selected physicochemical properties of the analysed transformations and organometallic products.

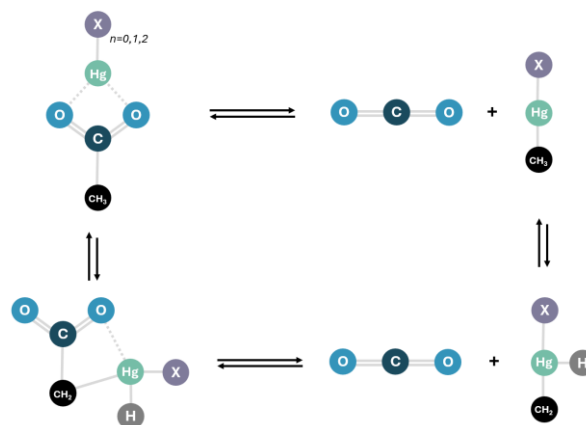


Fig.1. Transformations leading to Hg-CH₃-X_n formation.

As a first step, fragmentation spectra of selected precursor ions were recorded using a Xevo-G2-XS Q-TOF mass spectrometer (Waters) using the collision-induced dissociation (CID) method. Then, in order to determine the experimental activation energies of the investigated transformations, measurements were carried out using an LC-MS 8050 mass spectrometer (Shimadzu) equipped with a unique system for precise pressure control in the collision chamber. Signal intensities of selected fragmentation channels were tracked by Multiple Reaction Monitoring (MRM) in five pressure ranges under high vacuum. Quantum chemical calculations using the *Density Functional Theory* (DFT) and topological analysis of the electron density of systems containing metallic centre were further performed. The application of *Atoms in Molecules* (AIM) theory allowed the identification of bond critical points (BCPs) and the evaluation of electron parameters, which were correlated with the physicochemical properties of the metal studied. Finally, experimentally measured values of activation barriers for decarboxylation reactions were confirmed by agreement with theoretical models, showing high correlation.

The research was funded by the National Science Centre (Poland) grant SONATA 17, no. 2021/43/D/ST4/01679

1. Wu, X., et al., *A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment*. Environmental Science and Pollution Research, 2016. **23**(9): p. 8244-8259

Hybrydowe rozwiązania współczesnych problemów, czyli jak obniżyć lepkość nanofluidów jonowych z nanorurkami węglowymi

Krzysztof Cwynar¹, Anna Kolanowska¹, Sławomir Boncel^{2,3}, Marzena Dzida¹

¹Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Szkolna 9, 40-006 Katowice

²Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, NanoCarbonGroup, Politechnika Śląska, Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice

³Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej, Politechnika Śląska, Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice

krzysztof.cwynar@us.edu.pl

Nanofluidy jonowe (ang. ionanofluids, INFs) są stabilnymi dyspersjami nanocząstek w cieczach jonowych. Dodatek wielościennych nanorurek węglowych (ang. multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) o długości 780 μm i średnicy 60-80 nm) pozwala na uzyskanie sedymentacyjnie stabilnych długoterminowo INFs o rekordowych wzrostach przewodnictwa cieplnego^{1,2}. Dla przykładu, dodatek 3,0% wag. wspomnianych MWCNTs do tiocyjanianu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego ([EMIm][SCN]) powoduje wzrost przewodnictwa cieplnego o 86%, w 298,2 K. Jednakże, otrzymane INFs cechują się dużą lepkością czyniąc omawiane układy wysoce lepкими żelami, co stanowi ich największą przeszkodę w potencjalnej aplikacji przemysłowej. Dlatego poszukiwanie sposobów na obniżenie lepkości tych układów staje się kluczowym celem w dalszym ich rozwoju.

W tym celu zastosowano hybrydowe INFs składające się z utlenionych karboksylowych MWCNT-COOH (długość < 500 μm , średnica $\approx$ 50 nm, COOH 1 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, OH 0,4 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) oraz hydroksylowych MWCNT-OH (długość 780 μm , średnica 60-80 nm, OH 3,0 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) zdyspergowanych w [EMIm][SCN] o całkowitym procencie masowym nanorurek 3,0% otrzymując zupełnie nową klasę układów zwanych hybrydowymi nanofluidami jonowymi HINFs. Dokonano analizy przewodnictwa cieplnego oraz lepkości otrzymanych układów, o różnych stosunkach wagowych MWCNT-COOH do MWCNT-OH, w odniesieniu to analogicznych układów zawierających wyłącznie MWCNTs oraz wyłącznie MWCNT-COOH lub MWCNT-OH.

Zastosowanie HINFs skutkuje otrzymaniem układów o najniższej lepkości ze wszystkich badanych INFs. Obserwuje się jedynie wzrost lepkości o 86%, jednocześnie zachowując wysokie przewodnictwo cieplne zwiększone o 66% dla [EMIm][SCN] + 1,5% wag. MWCNT-COOH + 1,5% wag. MWCNT-OH w 298,2 K. Poszukiwanie innych kombinacji funkcjonalizowanych MWCNTs może być realnym krokiem w kierunku rzeczywistego zastosowania tych układów w rozwiązaniach przemysłowych.

Praca była wspierana finansowo przez Narodowe Centrum Nauki. Numer grantu 2021/41/B/ST5/00892.

¹ B. Józwiak, L. Scheller, H.F. Greer, K. Cwynar, K. Urbaniec, G. Dzido, J. Dziadosz, R. Jędrysiak, A. Kolanowska, A. Blacha, S. Boncel, and M. Dzida J. Mol. Liq. 391, 123329, 2023.

² L. Scheller, J. Dziadosz, B. Józwiak, H.F. Greer, R. Jędrysiak, A. Kolanowska, G. Dzido, K. Cwynar, S. Boncel, and M. Dzida, J. Mol. Liq. 390, 122971, 2023.



**Magnetyczno-ultradźwiękowe nagrzewanie
przy zastosowaniu nanocząstek żelaza**Katarzyna Kaczmarek¹, Rafał Bielas², Arkadiusz Józefczak²¹ Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Polska² Wydział Fizyki i Astronomii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań, Polska

katarzyna.kaczmarek@us.edu.pl

Terapeutyczne ogrzewanie tkanek przy pomocy ultradźwięków stanowi jedno z najwcześniejszych zastosowań fal akustycznych w medycynie. Za pomocą skupionej wiązki fal ultradźwiękowych wzrost temperatury można precyzyjnie indukować w małym obszarze, nie wpływając negatywnie na otaczające tkanki. Efekt termiczny hipertermii ultradźwiękowej można zwiększyć poprzez zastosowanie różnych nieorganicznych i organicznych dźwiękowo-aktywujących nanomateriałów (ang. *sonosensitizer*). Nanocząstki te są przyczyną rozpraszania fali ultradźwiękowej, co staje się źródłem dodatkowego tłumienia ultradźwięków i w konsekwencji prowadzi do większego wzrostu temperatury podczas hipertermii ultradźwiękowej. Szczególnie interesującym typem materiałów dźwiękowo-aktywujących są magnetyczne nanocząstki m.in. nanocząstki żelaza, które ze względu na wrażliwość na pole magnetyczne, stanowią źródło ciepła w hipertermii magnetycznej.

Niniejsze badania obejmowały określenie wpływu nanocząstek magnetycznych na akustyczne właściwości tj. prędkość propagacji i współczynnik tłumienia fali ultradźwiękowej, wytworzonych fantomów imitujących tkanki ludzkie. Określenie wpływu zastosowanego rodzaju nanomateriału magnetycznego, w formie ciekłej albo stałej, na efektywność nagrzewania ultradźwiękowego wywołanego falą płaską i skupioną oraz nagrzewania magnetycznego. Finalny cel badań stanowiło zbadanie termicznego efektu współdziałania ultradźwięków i zmiennego pola magnetycznego. Wszelkie eksperymenty zostały przeprowadzone przy wykorzystaniu fantomów o właściwościach akustycznych zbliżonych do miękkich tkanek ludzkich.

Uzyskane wyniki eksperymentalne ukazały, iż obecność nanocząstek magnetycznych w fantomach agarowych wpływa na ich właściwości akustyczne – zauważalnie zwiększa współczynnik pochłaniania fali ultradźwiękowej. W konsekwencji, rejestrowany wzrost temperatury wywołany hipertermią ultradźwiękową, dla fantomów agarowych z nanocząstkami magnetycznymi, jest większy niż ten uzyskany dla fantomów bez nanocząsteczek. Wyniki ukazały również, iż efekt termiczny hipertermii ultradźwiękowej można polepszyć poprzez zastosowanie materiałów dźwiękowo-aktywujących, natomiast efektywność hipertermii magnetycznej poprzez sprzężenie jej z hipertermią ultradźwiękową. Powstała przez to połączenie, bimodalna hipertermia magnetyczno-ultradźwiękowa jest efektywniejsza i może przyczynić się do rozwoju nowej metody termicznej.

Od Radushkevicha do Iijimy: jak kształtowała się narracja o odkryciu nanomateriałów węglowych. Historia sporu o pierwszeństwo

Anna Kolanowska, Marzena Dzida

Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

anna.kolanowska@us.edu.pl

Historia odkryć naukowych rzadko jest prostą opowieścią o jednym genialnym eksperymencie. Znacznie częściej przypomina wielowątkowy dramat pełen niedocenionych pionierów, rywalizacji i przypadków. Tak właśnie wyglądała droga do uznania nanomateriałów węglowych, takich jak fulereny, nanorurki węglowe (CNTs) czy grafen, materiałów, które zrewolucjonizowały współczesną naukę i przemysł.

Oficjalna narracja mówi, że w 1985 roku H. Kroto, R. Curl i R. Smalley odkryli fulereny - przestrzenne struktury sferyczne, kuliste lub elipsoidalne złożone z parzystej liczby atomów węgla [1], choć struktury te były już wcześniej obserwowane przez W. Krätschmera i D. Huffmana [2]. W 1991 r. S. Iijima [3] ogłosił przełomowe wyniki dotyczące CNTs, cylindrycznych struktur zbudowanych z arkuszy grafenu zwiniętych w bezszwowy cylinder (liczba cytowań ponad 60 tys.), lecz prace L. Radushkevicha i V. Lukyanovicha z 1952 r. [4] zawierały już zdjęcia TEM struktur odpowiadających CNTs, choć były w dużej mierze ignorowane w literaturze zachodniej. Wreszcie w 2004 r. A. Geim i K. Novoselov jako pierwsi wyizolowali jednoatomową warstwę grafenu [5], za co w 2010 r. otrzymali Nagrodę Nobla. Prace teoretyczne dotyczące pojedynczych warstw grafitu sięgają jednak już lat 40. XX wieku [6], a pionierem w badaniach nad cienkowarstwowymi strukturami węglowymi (lata 60. XX wieku) i twórcą nazwy grafen był H.-P. Boehm [7].

Dlaczego jedni badacze trafiają na okładki czasopism i podium w Sztokholmie, a inni popadają w zapomnienie? To efekt nie tylko jakości badań, ale i umiejętności przekonania społeczności naukowej, sprzyjających warunków technologicznych, a czasem zwykłego szczęścia. Historia nanomateriałów węglowych jest znakomitym przykładem, jak subtelna bywa granica między „byciem pierwszym”, a „byciem uznanym za pierwszego”.

Choć rdzeniem wykładu będzie historia nanomateriałów, poruszone zostaną również zagadnienia związane z ich syntezą i właściwościami fizykochemicznymi, a także wyzwaniami z jakimi zmagają się naukowcy zajmujący się tą dziedziną nauki. Omówione zostaną także możliwe rozwiązania tych problemów, które nie tylko ułatwią pracę z nanomateriałami, ale także pozwolą w pełni wykorzystać ich potencjał aplikacyjny.

Podziękowanie: Praca jest finansowana przez NCN w ramach projektu Opus21 2021/41/B/ST5/00892.

1. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 1985, 318, 162-163.
2. F.J.M. Rietmeijer, *Natural Fullerenes and Related Structures of Elemental Carbon*, Springer, 2006.
3. S. Iijima, *Nature*, 1991, 354, 56-58.
4. L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1952, 26, 88-95.
5. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, 2004, 306, 666-669.
6. P.R. Wallace, *Physical Review*, 1947, 71, 622-634.
7. H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fischer, U.Z. Hofmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1962, 316, 119-127.

Wgląd w interkalację *N*-podstawionych akrydyno-9-amin do DNA na podstawie analizy spektroskopowej i kalorymetrycznej

Krzysztof Żamojć¹, Dan Miłaś², Ola Grabowska¹, Dariusz Wyrzykowski¹,
Magdalena Mańkowska¹, Karol Krzyński¹

¹ Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska

² West University of Timișoara, Faculty of Chemistry, Biology, Geography, Strada Johann Heinrich
Pestalozzi 16, Timișoara, Rumunia

krzysztof.zamojc@ug.edu.pl

Celem przeprowadzonych badań było wykorzystanie technik spektroskopowych (spektrofotometria UV-Vis oraz spektroskopia fluorescencyjna) oraz kalorymetrycznych (izotermiczne miareczkowanie kalorymetryczne) do określenia w sposób jakościowy oraz ilościowy oddziaływań pomiędzy akrydyno-9-aminą i jej wybranymi, *N*-podstawionymi pochodnymi (A9As), a DNA z grasicy cielej (CT-DNA). Analiza widm absorpcji (przesunięcia batochromowe, efekt hipochromowy) oraz zmian emisji (wygaszanie fluorescencji) pozwoliła udowodnić, że wszystkie badane związki w różnym stopniu interkalują w podwójną helisę natywnego DNA. Wyznaczono stałe wiązania wyselekcjonowanych pochodnych akrydyno-9-aminy do CT-DNA oraz parametry termodynamiczne procesu kompleksowania, a także przedyskutowano wpływ struktury (m.in. wielkość, planarność) podstawnika przy grupie aminowej na efektywność interkalacji. Zgromadzona wiedza dostarcza nowych informacji na temat możliwości interkalacji do DNA, co może być pomocne w badaniach mechanizmów wiązania małych cząsteczek aromatycznych do DNA i projektowaniu nowych leków przeciwnowotworowych [1].

1. K. Żamojć, D. Miłaś, O. Grabowska, D. Wyrzykowski, M. Mańkowska, K. Krzyński, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects* 2025, 1869, 130741



Zastosowanie spektroskopii dielektrycznej do wizualizacji tkanek nowotworowych w marginesie chirurgicznym

Kazimierz Orzechowski^{1,2}, Marek Rząca^{2,3}, Stanisław Baj²

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14 50-383 Wrocław

² Onco Scanner sp. z o.o. al. Kasztanowa 3a, 53-125 Wrocław

³ Wojewódzki Szpital Specjalistyczny we Wrocławiu, ul. H. M. Kamieńskiego 73a, 51-124 Wrocław

kazimierz.orzechowski@uwr.edu.pl

Zastosowanie absorpcji i dyspersji fal rentgenowskich lub ultradźwiękowych, magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) i spektroskopii anihilacji pozytonowej to dobrze znane metody obrazowania raka piersi. Techniki te są uważane za złoty standard w diagnostyce nowotworów na każdym etapie choroby. Metody oparte na falach elektromagnetycznych oferują równie skuteczne i precyzyjne narzędzia do tego celu. W wystąpieniu przedstawione zostanie wykorzystanie spektroskopii dielektrycznej wykorzystanej do weryfikacji braku tkanki nowotworowej w tzw. marginesach chirurgicznych podczas operacji raka piersi – potocznie nazywaną kwestią "czystych marginesów". Zapewnienie czystości marginesów chirurgicznych zwiększa szanse powodzenia zabiegu i całkowitego powrotu do zdrowia pacjentki lub pacjenta. Technika polega na pomiarze właściwości dielektrycznych tkanki piersi usuniętej z miejsca operacji. Znaczące różnice między tkanką nowotworową a normalną tkanką piersi są znane od lat 30-tych XX w., jednak dopiero niedawno rozwiązaliśmy problemy związane z przeprowadzaniem pomiarów dielektrycznych w zakresie długości fal długich w obecności płynów biologicznych o dużym przewodnictwie elektrycznym, takich jak krew i limfa. Przedstawione zostaną zarówno podstawy fizyczne pomiaru, jak i wyniki kliniczne potwierdzające skuteczność metody.

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano i opatentowano śródoperacyjną sondę do wykrywania raka piersi, a w celu wprowadzenia tej innowacji do praktyki klinicznej założono startup Onco Scanner sp. z o.o.

1. K. Orzechowski, M. Rudowski and M. Rząca, *Physiol. Meas.* 29 (2008) S321–S330
2. M. Rząca, K. Orzechowski, A. Wolny, M. Sitarska, *NOWOTWORY Journal of Oncology*, 2017, vol. 67, 2, 108–114
3. A. Wolny, K. Orzechowski, M. Rudowski, *Results in Physics* 6 (2016) 288–292

Hydroksyapatyt jako nośnik substancji bioaktywnych o potencjale przeciwnowotworowym

Dorota Nieciecka¹, Paulina Końska¹, Magdalena Osiał²,
Agnieszka Majkowska-Pilip³, Paweł Krysiński¹

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1, 02-093 Warszawa,

²Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Pawińskiego 5B, 02-106 Warszawa

³Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Dorodna 16, 03-195 Warszawa

e-mail: d.nieciecka@uw.edu.pl

Hydroksyapatyt (HAp) to nieorganiczny związek chemiczny, którego szczególne właściwości – takie jak wysoka biogodność, biodegradowalność oraz charakterystyczna porowata struktura – umożliwiają jego zastosowanie jako nośnik substancji terapeutycznych. W przedstawionych badaniach przeprowadzono syntezę hydroksyapatytu, a następnie jego modyfikację epirubicyną – cytostatykiem powszechnie stosowanym w terapii wielu nowotworów. Dodatkowo w porach nośnika zaadsorbowano kannabidiol (CBD), jeden z głównych przedstawicieli kannabinoidów, który – jak wykazują liczne badania – posiada właściwości lecznicze i w określonych warunkach może wspomagać leczenie nowotworów.

Do charakterystyki powstałego koniugatu wykorzystano szereg technik fizykochemicznych umożliwiających m.in. ilościowe określenie substancji zaadsorbowanych w nośniku – takich jak: wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) oraz spektroskopia UV-Vis. Analizę jakościową przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), co potwierdziło skuteczność procesu adsorpcji związków bioaktywnych.

Oddziaływanie zmodyfikowanego nośnika z modelowymi błonami lipidowymi badano przy użyciu techniki Langmuira. Uzyskane izotermy obrazowały zmiany powierzchni przypadającej na cząsteczkę, ukazując różnice w tworzeniu monowarstw w zależności od ilości nośnika dodanego do subfazy. Obecność kannabinoidów wpływała na strukturę monowarstw, powodując zaburzenia w organizacji lipidów i zwiększoną płynność modelowej błony.

Ostatnim etapem badań była ocena cytotoksyczności kompozytu metodą testu MTT, służąca do określenia jego zdolności do niszczenia komórek nowotworowych. Uzyskane wyniki wskazują na wysoki potencjał zastosowania zaprojektowanego układu w terapiach przeciwnowotworowych oraz dowodzą istotnego synergizmu działania epirubicyny i kannabidiolu..

Struktury helikalne w kryształach 5'-monofosforanu widarabiny

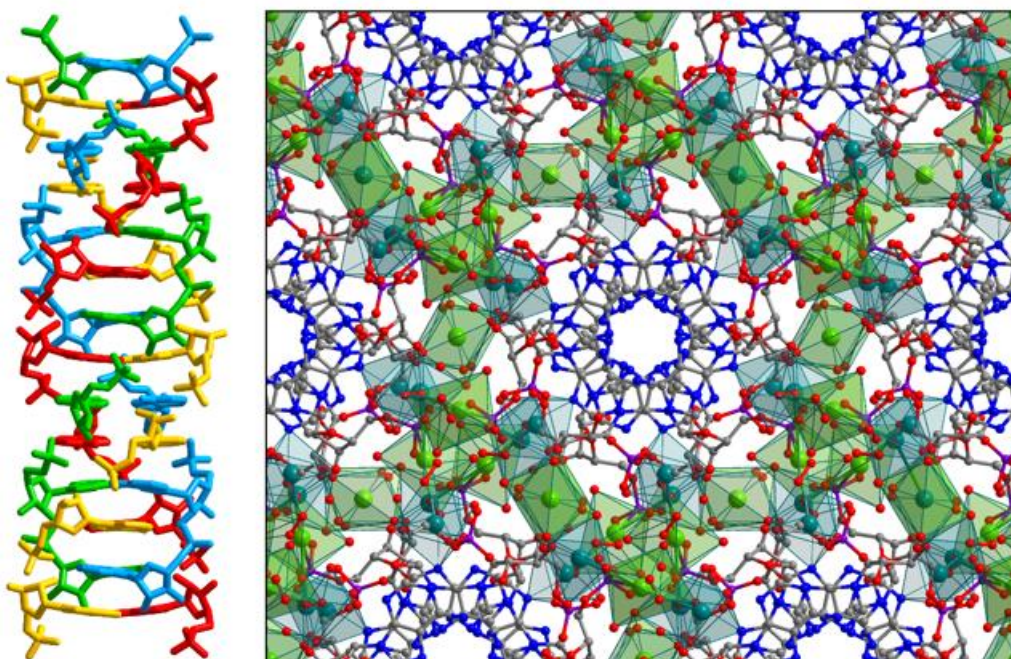
Oskar Kaszubowski, Katarzyna Ślepokura

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

oskar.kaszubowski@uwr.edu.pl

5'-Monofosforan widarabiny to przeciwwirusowy analog 5'-monofosforanu adenozy, powstający w wyniku zastąpienia rybozy arabinozą. Jego struktura krystaliczna nie została jak dotąd opisana. Tendencje supramolekularne nukleotydów i ich analogów w ciele stałym zazwyczaj prowadzą do formowania łańcuchów lub warstw. Formy helikalne są dla tych układów rzadkością i jak dotąd opisano jedynie nieliczne przypadki występowania ich w kryształach nukleotydów [1,2].

Otrzymano uwodnione sole sodowe i sodowo-potasowe 5'-monofosforanu widarabiny, w których nukleotydy tworzą prawoskrętne helisy zbudowane z czterech niezwiązanych kowalencyjnie „nici”. Pojedyncze równoległe „nici” łączą się ze sobą poprzez wiązania wodorowe pomiędzy jednostkami adeniny (geometria *trans*-Hoogsteen/Hoogsteen). Występujące w roztworze krystalizacyjnym jony sodu i/lub potasu wydają się być niezbędne do powstania kryształów, ponieważ odpowiadają za łączenie sąsiednich helis poprzez oddziaływania z fragmentami cukrowo-fosforanowymi (Rys. 1). Otrzymane układy wykazują wysokie podobieństwo strukturalne do *i*-motywu, obserwowanego w sekwencjach kwasów nukleinowych bogatych w cytozynę [3]. Należy jednocześnie podkreślić, że czteroniciowy *i*-motyw praktycznie nigdy nie występuje w sekwencjach bogatych w adeninę, co czyni ten przypadek wyjątkowym nie tylko na tle kryształów nukleotydów, ale również jest unikatowy w kontekście struktur drugorzędowych kwasów nukleinowych.



Rys. 1. Helisa utworzona przez cztery „nici” 5'-monofosforanu widarabiny (po lewej) oraz upakowanie kryształu przedstawiające helisy otoczone przez jony sodu (ciemnozielone) i potasu (jasnozielone) (po prawej).

1. A. T. Vasconcelos, C. C. da Silva, L. H. K. Queiroz Júnior, M. J. Santana, V. S. Ferreira, F. T. Martins, *Cryst. Growth Des.* 2014, 14, 4691.
2. V. Kulikov, N. A. B. Johnson, A. J. Surman, M. Hutin, S. M. Kelly, M. Hezwani, D.-L. Long, G. Meyer, L. Cronin, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2017, 56, 1141.
3. H. Abou Assi, M. Garavís, C. González, M. J. Damha, *Nucleic Acids Res.* 2018, 46, 8038.

Sole sodowe kwasu hypodifosforowego – nowe przewodniki jonowe

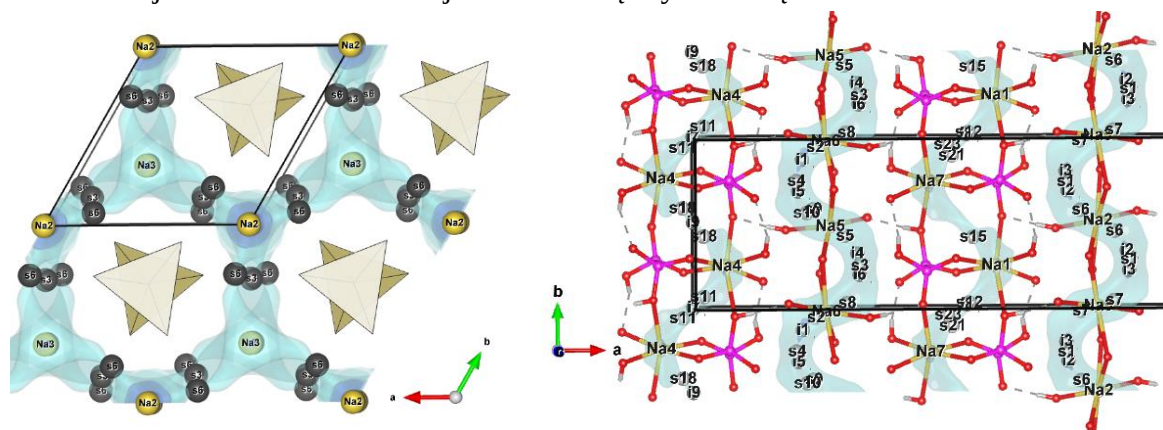
Vasyl Kinzhybalo^a, Marta Otręba^b, Przemysław Szklarz^b, Katarzyna Ślepokura^b^a Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław^b Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

kinzhybalo@gmail.com

Głównym powodem zielonej transformacji w EU jest chęć przejścia z gospodarki opartej na wyczerpywalnych zasobach naturalnych na gospodarkę opartą na odnawialnych źródłach energii. Paradoksalnie rozwój infrastruktury magazynowania energii elektrycznej wymaga znacznej ilości zasobów naturalnych, w szczególności litu i grafitu. Ze względu na ograniczone złoża litu, wykorzystanie znacznie bardziej rozpowszechnionego sodu wydaje się być rozsądną alternatywą. Przewagą stałych przewodników jonowych nad typowymi żelowymi lub ciekłymi elektrolitami, jest m.in. wyższa gęstość energii.

Kwas hypodifosforowy, $(\text{HO})_2\text{OP}-\text{PO}(\text{OH})_2$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, jest mało znanym kwasem fosforowym, analogiem kwasu difosforowego(V), $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [1]. Otrzymuje się go głównie przez utlenianie czerwonego fosforu za pomocą NaClO_2 , H_2O_2 lub innych utleniaczy z dalszą neutralizacją za pomocą NaOH w celu wytworzenia mało rozpuszczalnych soli sodowych. Kwas jest niestabilny w roztworze wodnym i powoli ulega hydrolitycznemu dysproporcjonowaniu, dając mieszaninę H_3PO_3 i H_3PO_4 . W przeciwieństwie do innych fosforanów, hypodifosforany są znacznie mniej opisane. Dlatego podjęliśmy badania nad solami sodowymi, ich strukturą krystaliczną, stabilnością termiczną i przewodnictwem jonowym.

W wyniku systematycznych badań uzyskano serię 14 hypodifosforanów sodu. Ich struktury krystaliczne określono przy użyciu technik rentgenowskiej dyfrakcji monokrystalicznej i proszkowej oraz trójwymiarowej dyfrakcji elektronowej [2]. Struktury kryształów bezwodnych soli $\text{Na}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)$ (α i β), $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ (α i β), $\text{Na}_3(\text{HP}_2\text{O}_6)$ (α i β) i $\text{Na}_4(\text{P}_2\text{O}_6)$ przeanalizowano przy użyciu oprogramowania SOFTBV w celu określenia ścieżek przewodnictwa jonów sodu (Rys. 1), barier energetycznych i zależności przewodnictwa jonowego od temperatury [3]. Wytypowano dwie sole, $\alpha\text{-Na}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ i $\text{Na}_4(\text{P}_2\text{O}_6)$, dla których eksperymentalnie określono zmiennoprądowe przewodnictwo jonowe i skorelowano je ze strukturą krystaliczną.

Rys. 1. Ścieżki przewodnictwa w $\text{Na}_4(\text{P}_2\text{O}_6)$ (po lewej) i $\alpha\text{-Na}_2\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_6)$ (po prawej).

Podziękowanie: Badania zostały częściowo sfinansowane przez ICDD Grant-in-Aid nr 25-04.

1. V. Kinzhybalo, M. Otręba, K. Ślepokura, T. Lis, Wiad. Chem. 2021, 75, 423–466.
2. V. Kinzhybalo, J. Wojciechowski, P. Szklarz, A. Piecha-Bisiorek, M. Otręba, M. Siczek, K. Ślepokura, J. Mater. Chem. C. 2024, 12, 11347–11351.
3. L. L. Wong, K. C. Phuah, R. Dai, H. Chen, W. S. Chew, S. Adams, Chem. Mater. 2021, 33, 625–641.

Non-covalent interactions mediating photoswitching pathways in the nickel(II) nitrite complex

Kinga Potempa¹, Adam Krówczyński¹, Krystyna A. Deresz¹,
Dominik Schaniel², Katarzyna N. Jarzemska¹

¹ Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Warsaw, Poland

² Université de Lorraine, CNRS, CRM2, Nancy, France

k.potempa@uw.edu.pl

This study explores how subtle differences in non-covalent interactions—specifically sulphur···oxygen contacts, $\pi\cdots\pi$ stacking, and C–H··· π interactions—influence the molecular switching behaviour of the NO₂ ligand in a triplet octahedral nickel(II) complex. These systems exhibit linkage isomerism in the solid state, triggered by external stimuli such as temperature^[1], electromagnetic radiation^[2], or pressure^[3].

In the complex investigated, the nickel(II) centre is coordinated by two N-bound nitrite (NO₂) ligands capable of linkage isomerism, as well as a large, planar ancillary ligand containing thiazole rings. These thiazole rings engage in numerous non-covalent interactions that stabilize the crystal structure. The compound crystallizes in either a monoclinic (P2₁/c) or orthorhombic (Pnma) polymorph, depending critically on the presence and quantity of water molecules.

The photoswitching properties of both polymorphic forms were examined using photo-crystallographic and spectroscopic methods. Although both forms respond to similar UV-Vis radiation range, they undergo distinct structural transformations. In the orthorhombic form, both NO₂ ligands isomerize—either to the *endo*-nitrito or *exo*-nitrito isomers—whereas in the monoclinic form, isomerization occurs at only one ligand site, yielding the *exo*-nitrito isomer. This asymmetric switching induces a phase transition characterized by reduced symmetry and twinning.

The aim of this work is to rationalize how subtle variations in intermolecular interactions lead to significantly different photoproducts, despite originating from the same switchable molecule. Through detailed structural analysis supported by computational methods, the study emphasizes the critical role of weak non-covalent interactions in directing linkage isomerism pathways.

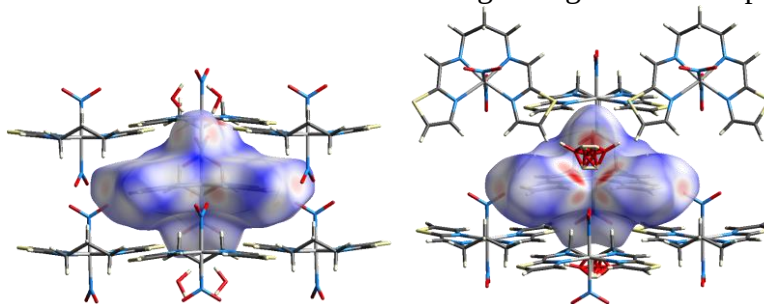


Fig 1. Hirshfeld surfaces generated for the nickel(II) nitrite complex in two polymorphic forms: monoclinic – P2₁/c (left) and orthorhombic – Pnma (right), mapped with the d_{norm} property.

Acknowledgements: The SONATA BIS grant (No.2020/38/E/ST4/00400) from the National Science Centre is acknowledged for financial support and WCSS grant No.285 for computational resources.

1. Laskar, I. R., Das, D., Mostafa, G., Lu, T. H., Keng, T. C., Wang, J. C., Ghosh, A. & Chaudhuri, N. R. New J. Chem. 2001, 25, 764-768.
2. Potempa, K., Deresz, K. A., Jankowska, J. Jarzemska, K.N., Krówczyński, A., Mikhailov, A., Schaniel, D., Kamiński, R. Chem. Eur. J., 2005, 29, e202302629.
3. Potempa, K., Paliwoda, D., Jarzemska, K. N., Kamiński, R., Krówczyński, A., Borowski, P., Hanfland, M. Chem. Commun, 2024, 60, 9194-9197.

Analiza spektroskopowa przemian fazowych pochodnych adamantanu

Barbara Hachuła¹, Paulina Jesionek-Ratka², Magdalena Tarnacka², Karolina Jurkiewicz²,
Kamil Kamiński², Ewa Kamińska³

¹*Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

²*Instytut Fizyki im. Augusta Chelkowskiego, ul. 75 Pułku Piechoty 1,
41-500 Chorzów, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

³*Katedra i Zakład Farmakognozji i Fitochemii, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu,
Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec*

barbara.hachula@us.edu.pl

Adamantan, będący tricyklicznym węglowodorem nasyconym o wyjątkowej symetrii i sztywności, stanowi podstawę strukturalną wielu związków chemicznych o istotnym znaczeniu farmakologicznym i materiałowym [1-3]. Pochodne adamantanu, takie jak amantadyna, memantyna czy rymantadyna, wykazują działanie przeciwwirusowe i neuroprotektoryjne, znajdując zastosowanie m.in. w leczeniu choroby Parkinsona, Alzheimerera i stwardnienia rozsianego [1,3]. Liczne badania eksperymentalne wskazują na zdolność adamantanu i jego pochodnych do tworzenia plastycznych faz krystalicznych (*plastic crystals*). Ta unikalna właściwość strukturalna polegająca na występowaniu uporządkowanego ułożenia translacyjnego cząsteczek przy jednoczesnej możliwości ich swobodnych rotacji czyni je interesującym obiektem badań w kontekście projektowania nowoczesnych materiałów funkcjonalnych.

W niniejszym komunikacie przedstawiono wyniki badań spektroskopowych pochodnych adamantanu: 1-adamantanolu, 3-amino-1-adamantanolu, 1-adamantyloaminy (amantadyny) oraz 3,5-dimetylo-1-adamantyloaminy (memantyny). Analiza widm w podczerwieni oraz widm Ramana pochodnych adamantanu, zarejestrowanych w funkcji temperatury, umożliwiła identyfikację plastycznych faz krystalicznych poprzez zmiany w strukturze pasm absorpcyjnych odpowiadających drganiom rozciągającym grup C-H pierścienia adamantanowego czy ugrupowań molekularnych związanych wodorowo. Badane substancje wykazywały przejścia fazowe: z uporządkowanej fazy krystalicznej do fazy plastycznej (1-adamantanol, 3-amino-1-adamantanol), z fazy ciekłej do fazy plastycznej (memantyna) oraz między różnymi fazami plastycznymi (amantadyna: I, II, III, IV; 3-amino-1-adamantanol: I, II; memantyna: I, II) [3]. W przypadku 1-adamantanolu oraz memantyny przejścia fazowe były odwracalne, tj. po cyklu grzania i chłodzenia substancje wracały do faz wyjściowych (uporządkowanej fazy krystalicznej (1-adamantanol) oraz fazy ciekłej (memantyna)), natomiast amantadyna oraz 3-amino-1-adamantanol nie wracały do faz wyjściowych po cyklu pomiarowym [3]. Przeprowadzone badania eksperymentalne mają istotne znaczenie dla zrozumienia właściwości fizykochemicznych pochodnych adamantanu, które wpływają na ich stabilność, aktywność farmakologiczną oraz biodostępność.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer: 2021/41/B/NZ7/01654 (Opus 21).

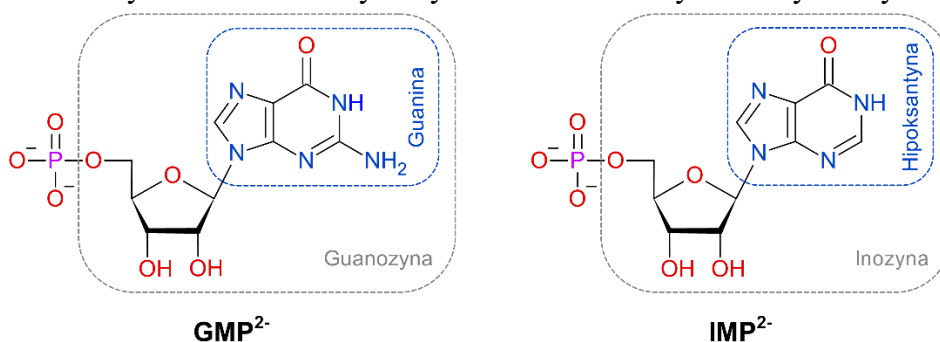
1. A. Lis-Cieplak, Biul. Wydz. Farm. WUM, 2012, 3, 18–25.
2. N. Rinn, I. Rojas-León, B. Peerless, S. Gowrisankar, F. Ziese, N. W. Rosemann, W.-C. Pilgrim, S. Sanna, P. R. Schreiner, S. Dehnen, Chem. Sci. 2024, 15, 9438–9509.
3. (a) P. Jesionek, B. Hachuła, D. Heczko, T. Lamrani, K. Jurkiewicz, M. Tarnacka, M. Książek, K. Kamiński, E. Kamińska, Spectrochim. Acta A. 2023, 99, 122794; (b) P. Jesionek, B. Hachuła, M. Tarnacka, K. Jurkiewicz, K. Kamiński, E. Kamińska, J. Mol. Liq. 2024, 413, 125907; (c) P. Jesionek-Ratka, B. Hachuła, M. Tarnacka, T. Lamrani, K. Jurkiewicz, K. Kamiński, E. Kamińska, Spectrochim. Acta A. 2025, 341, 126427.

**Nukleotydowy roztwór stały 5'-monofosforanów guanozyny i inozyny,
 $\text{Na}_2(\text{GMP})_x(\text{IMP})_{1-x} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ – synteza, struktura, dehydratacja**Katarzyna Ślepokura^a, Vasyl Kinzhybalo^b, Sylwia Okńczyc^a^a Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław^b Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

katarzyna.slepokura@uwr.edu.pl

Guanina i hipoksantyna są składnikami nukleotydów, m.in. 5'-monofosforanu guanozyny (GMP) i 5'-monofosforanu inozyny (IMP) (Rys. 1). IMP, inozyna i hipoksantyna pełnią kluczową rolę w metabolizmie nukleotydów purynowych, guanylowego (GMP) i adenylowego (AMP). IMP jest prekursorem w biosyntezie *de novo* GMP i AMP, natomiast tworzenie inozyny, a następnie hipoksantyny, jest niezbędnym etapem katabolizmu AMP. Hipoksantyna występuje powszechnie w tRNA. Choć naturalnie powstaje w wyniku deaminacji adeniny, włączona do nici kwasu nukleinowego najskuteczniej imituje guaninę, ponieważ najchętniej paruje się z cytozyną (choć tworzy też pary z innymi zasadami azotowymi: adeniną, tyminą, guaniną i uracylem). Może przez to powodować mutacje genowe (np. tranzykcje adenina↔guanina). Inozyna jest składnikiem aktywnym popularnych leków przeciwwirusowych, a mieszanina soli disodowych GMP i IMP jest stosowana jako dodatek do żywności (E635) wzmacniający smak umami.

Kryształy wieloskładnikowe, w tym kokryształy i roztwory stałe, są obecnie projektowane i otrzymywane w celu uzyskania/poprawy określonych właściwości fizykochemicznych. Natura również wytwarza takie materiały. Niedawno wykazano, że biogenne kryształy guaniny, które odpowiadają za szereg zjawisk optycznych w ubarwieniu zwierząt, w rzeczywistości są roztworami stałymi zawierającymi, oprócz guaniny, domieszki innych puryn, przeważnie hipoksantyny (nawet do 20%).¹ Struktura krystaliczna nukleotydowych roztworów stałych nie była dotychczas badana.



Rys. 1. Nukleotydowe składniki roztworu stałego, GMP i IMP, w postaci dianionów występujących w kryształach.

W prezentacji zostanie przedstawiona synteza mechanochemiczna i krystalizacja z roztworu oraz struktura i właściwości nukleotydowego roztworu stałego $\text{Na}_2(\text{GMP})_x(\text{IMP})_{1-x} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$. Zostanie też omówiona dehydratacja i transformacje strukturalne soli $\text{Na}_2(\text{GMP}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (towarzyszące długotrwałemu mieleniu substratów) oraz przemiana fazowa i dehydratacje soli $\text{Na}_2(\text{IMP}) \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ i roztworu stałego $\text{Na}_2(\text{GMP})_x(\text{IMP})_{1-x} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$, dzięki którym rozwiano niektóre wątpliwości dotyczące składu tych połączeń.

Podziękowanie: Badania realizowane częściowo w ramach współpracy między Rigaku Polska Sp. z o.o. a Uniwersytetem Wrocławskim (nr umowy 1/2021).

1. N. Pinsk, A. Wagner, L. Cohen, Ch. J. H. Smalley, C. E. Hughes, G. Zhang, M. J. Pavan, N. Casati, A. Jantschke, G. Goobes, K. D. M. Harris, B. A. Palmer, J. Am. Chem. Soc., 2022, 144, 5180-5189.

Izobaryczna pojemność cieplna nanofluidów jonowych

Krzysztof Cwynar¹, Grzegorz Janus¹, Anna Kolanowska¹, Katarzyna Kaczmarek¹,
Sławomir Boncel^{2,3}, Marzena Dzida¹

¹Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Szkolna 9, 40-006 Katowice

²Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii,
NanoCarbonGroup, Politechnika Śląska, Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice

³Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej, Politechnika Śląska,
Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice

krzysztof.cwynar@us.edu.pl

Nanofluidy jonowe (ang. ionanofluids, INFs) są stabilnymi dyspersjami nanocząstek w cieczach jonowych. Dodatek nanocząstek, w tym wielościennych nanorurek węglowych (ang. multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs), powoduje wzrost przewodnictwa cieplnego oraz lepkości. Badania izobarycznej pojemności cieplnej takich układów niestety nie udzielają jednoznacznej odpowiedzi na pytanie jaki jest wpływ nanostruktur na izobaryczną pojemność cieplną INFs?

W celu rozstrzygnięcia rzeczywistego wpływu dodatku nanocząstek na izobaryczną pojemność cieplną INFs przeprowadzono wnikliwy i pogłębiony przegląd literatury przedmiotu, ze szczególnym uwzględnieniem czynników takich jak: czystość próbki, zastosowany układ pomiarowy oraz warunki prowadzenia eksperymentu. Przeprowadzony przegląd ujawnia liczne, wzajemnie sprzeczne wyniki co wskazuje na konieczność analizy poprawności stosowanych praktyk pomiarowych izobarycznej pojemności cieplnej.

Równolegle przeprowadzono badania doświadczalne izobarycznej pojemności cieplnej ponad 60 INFs złożonych cieczy jonowych takich jak, tiocyjanian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy oraz wielościennych nanorurek węglowych, w tym funkcjonalizowanych nanorurek węglowych. Stosując różnicowy kalorymetr skaningowy typu Tian-Calvet, o bardzo wysokiej dokładności, uzyskano wyniki wskazujące na brak istotnego wpływu dodatku MWCNTs na izobaryczną pojemność cieplną INFs. Bezwzględne zmiany nie przekraczały 3,0% w 298,15 K.

Model opisujący izobaryczną pojemność cieplną INFs uwzględniający istnienie nanowarstwy cieczy jonowej zaadsorbowanej na powierzchni nanocząstek został poddany krytycznej analizie w oparciu o komplet danych eksperymentalnych. Wykazano, że nanowarstwa nie może mieć istotnego wpływu na izobaryczną pojemność cieplną INFs.

Praca była wspierana finansowo przez Narodowe Centrum Nauki. Numer grantu 2021/41/B/ST5/00892.



Meloksykam i jego systemy binarne z pirazolem - niekonwencjonalne metody otrzymywania kryształów i kokryształów

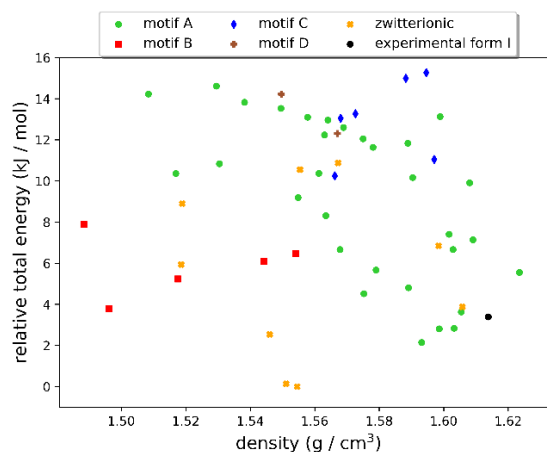
Agata Jeziorna¹, Przemysław Nowak^{1,2}, Marta Dudek¹

¹Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź;

²Szkoła Doktorska BioMedChem Uniwersytetu Łódzkiego i Instytutów PAN w Łodzi.

agata.jeziorna@cbmm.lodz.pl.

Meloksykam należy do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych, a jego forma komercyjna odpowiada termodynamicznie najtrwalszej strukturze krystalicznej oznaczonej jako MLX-I. Meloksykam ma jednak tendencję do tworzenia różnych form polimorficznych. Opisane w literaturze patentowej protokoły krystalizacji dla ujawnionych na podstawie dyfrakcji proszkowej polimorfów: MLX-II, MLX-III i MLX-V [1], okazały się trudne do powtórzenia. Eksperymentalne niepowodzenia skłoniły nas do zastosowania obliczeń CSP w celu wskazania możliwych ścieżek krystalizacji meloksykamu. Uzyskany krajobraz energii krystalicznej MLX obejmował przede wszystkim struktury stabilizowane przez dimery $\text{NH}\cdots\text{O S}$ (motyw A), obecne również w najbardziej stabilnej formie krystalicznej MLX-I, ale znaleziono również kilka struktur o niskiej energii i niskiej gęstości stabilizowanych przez dimery $\text{NH}\cdots\text{N}$ (motyw B). W rezultacie zaplanowaliśmy szereg eksperymentów desolwatacji (lub dekokryzacji), które mogły prowadzić do struktur o niskiej gęstości z zastosowaniem dodatków krystalizacyjnych mających zdolność do wpływania na tworzenie wiązań wodorowych oraz szybkich technik usuwania rozpuszczalnika w celu promowania kinetycznie stabilnych form. Przeprowadzone eksperymenty doprowadziły do wykrystalizowania czystych form II, III i V, oprócz odkrycia nowych solwatów MLX i różnych form kokryształu z pirazolem [2]



Rys. 1. Krajobraz energetyczny MLX uzyskany z CSP.

W komunikacie zaprezentujemy eksperymentalne rozwiązania prowadzące do utworzenia nieuchwytnych polimorfów meloksykamu, a także stabilnych systemów binarnych MLX:POL od klasycznej metody krystalizacji z roztworu, poprzez techniki mechanochemiczne, jak ucieranie w młynie bez i z dodatkiem niewielkich ilości cieczy (LAG), poprzez stapianie, czy metodę zawiesinową (slurry).

Podziękowanie: Badania finansowane z Narodowego Centrum Nauki (grant 2022/46/E/ST4/00392)

1. Coppi, L.; Sanmarti, M. B.; Clavo, M. C. U.S. Patent 20,030,109,701 A1, 2003.
2. A. Jeziorna, P. Paluch, J. Zając, R. Dolot, M. K. Dudek, Cryst. Growth Des. 2023, 23, 5998.

Właściwości termiczne i reologiczne nanofluidów jonowych bazujących na etylosiarczanie i długich nanorurkach węglowych

Katarzyna Kaczmarek¹, Wojciech Smółka¹, Krzysztof Cwynar¹,
Anna Kolanowska¹, Sławomir Boncel^{2,3}, Marzena Dzida¹

¹ Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Polska

² Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, Wydział Chemiczny,
Politechnika Śląska, Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, Polska

³ Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej (CONE), Politechnika Śląska,
Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, Polska

katarzyna.kaczmarek@us.edu.pl

Nanofluidy jonowe stanowią obiecującą grupę mediów roboczych, które dzięki korzystnym właściwościom termicznym mogą znacząco przyczynić się do zwiększenia efektywności oraz miniaturyzacji systemów do transferu i magazynowania energii. Dla zapewnienia niezawodnej pracy w zadanych warunkach, konieczne jest szczegółowe scharakteryzowanie kluczowych parametrów fizykochemicznych, takich jak lepkość, przewodnictwo cieplne, izobaryczna pojemność cieplna oraz gęstość.

W niniejszej pracy zbadano właściwości fizykochemiczne dwóch nanofluidów jonowych: etylosiarczanie 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [EMIM][EtSO₄] oraz etylosiarczanie 1,3-dietyloimidazoliowego [EEIM][EtSO₄] z dodatkiem 0.50–2.0% masowych nanorurek węglowych (in-house 16h MWCNTs) o wielościenniej strukturze, pierwotnej długości 770 μm i średnicy zewnętrznej 60–80 nm.

Uzyskane wyniki eksperymentalne wykazały, że opracowane nanofluidy jonowe cechują się znacznie wyższymi wartościami modułu zachowawczego w porównaniu do modułu strat, co świadczy o dominacji właściwości sprężystych. Tym samym, przy wyższych stężeniach nanorurek, badane układy można sklasyfikować jako ciała lepko-sprężyste, co otwiera perspektywy ich zastosowania jako past przewodzących ciepło. Dodatkowo przy stężeniu 2.0% masowych nanorurek, uzyskano wzrost przewodnictwa cieplnego aż o 114% dla [EMIM][EtSO₄] oraz 133% dla [EEIM][EtSO₄] w temperaturze 298.2 K. Otrzymane wyniki przewyższają wartości opisywane w literaturze dla nanofluidów jonowych z dodatkiem innych nanomateriałów, co potwierdza wyjątkowe właściwości cieplne opracowanych w badaniu układów.

Podziękowanie: Praca finansowana z projektu Narodowego Centrum Nauki: 2021/41/B/ST5/00892.

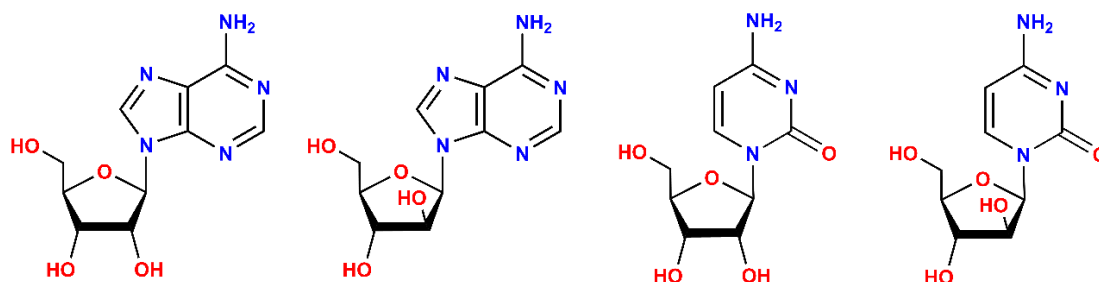
Wieloskładnikowe kryształy widarabiny i cytarabiny

Oskar Kaszubowski, Katarzyna Ślepokura

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

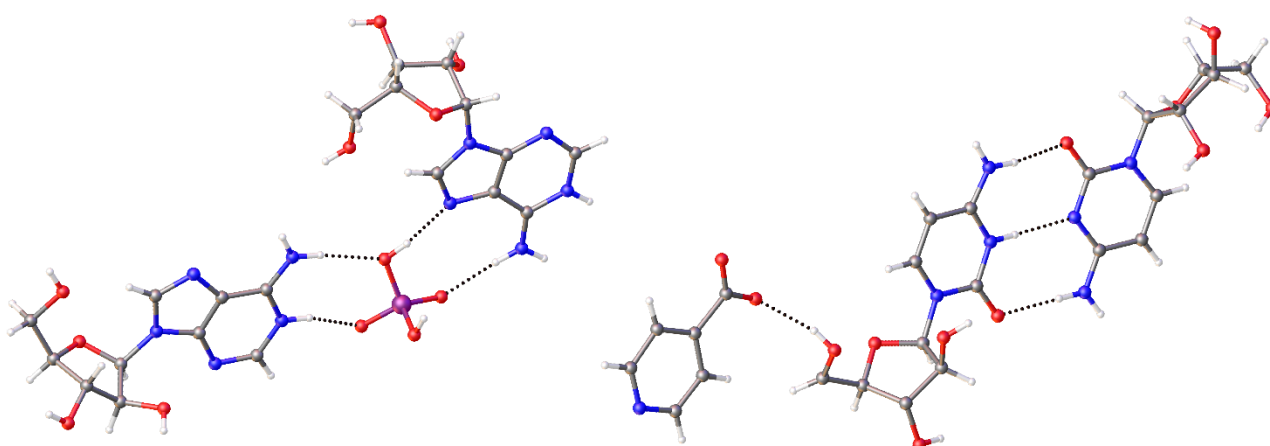
oskar.kaszubowski@uwr.edu.pl

Nukleozydy to związki organiczne, które pełnią szereg funkcji w biochemii, a ich syntetyczne pochodne są szeroko wykorzystywane w medycynie. Należą do nich m.in. widarabina oraz cytarabina, które od naturalnych nukleozydów (adenozyny i cytydyny) różnią się jedynie modyfikacją części cukrowej (Rys. 1). Dzięki tej drobnej zmianie związki te wykorzystywane są odpowiednio w terapiach przeciwwirusowych oraz przeciwnowotworowych [1,2].



Rys. 1. Wzory strukturalne kolejno: adenozyny, widarabiny, cytydyny i cytarabiny.

Otrzymywanie wieloskładnikowych kryształów leków, w tym soli, kokryształów czy solwatów to powszechnie wykorzystywane podejście w produkcji preparatów farmaceutycznych pozwalające na otrzymanie układów cechujących się polepszonymi właściwościami, takimi jak rozpuszczalność, trwałość czy biodostępność [3]. Na drodze krystalizacji z roztworów wodnych otrzymano m.in. kryształy widarabiny w formie soli fosforanowej(V) i monohydratu oraz cytarabiny w formie soli szczawianowej oraz kokryształu jonowego z izonikotynianem. W otrzymanych kryształach wskazano najbardziej charakterystyczne syntony supramolekularne i oddziaływania międzycząsteczkowe, szczególnie te, w które zaangażowana jest zasada azotowa (Rys. 2).



Rys. 2. Wiązania wodorowe w kryształach soli fosforanowej(V) widarabiny (po lewej) oraz kokryształu jonowego cytarabiny z izonikotynianem (po prawej).

1. A. A. Zenchenko, M. S. Drenichev, I. A. Il'icheva, S. N. Mikhailov, Mol. Biol. 2021, 55, 786.
2. L. Hrubá, V. Das, M. Hajduch, P. Dzubak, Biochem. Pharmacol. 2023, 215, 115741.
3. D. J. Berry, J. W. Steed, Adv. Drug Deliv. Rev. 2017, 117, 3.

Synteza mechanochemiczna $K_2Na_2(P_2O_6) \cdot 8H_2O$ i struktura krystaliczna produktu jego dehydratacji

Rafał Lipiński^a, Katarzyna Ślepokura^a, Vasyl Kinzhybalo^b

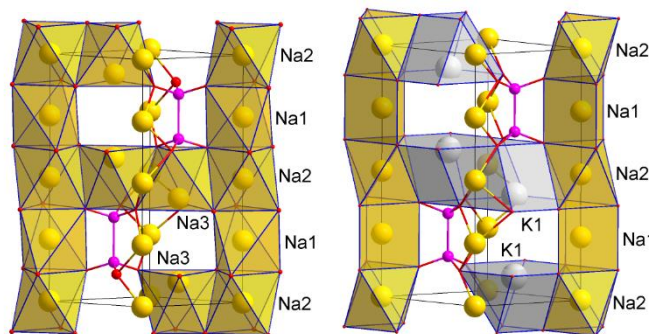
^a Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

^b Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

kinzhybalo@gmail.com

Kwas hypodifosforowy, $H_4P_2O_6$, jest analogiem dobrze poznanego kwasu difosforowego(V), $H_4P_2O_7$, zawierającym bezpośrednie wiązanie P–P [1]. Mimo zwiększającej się w ostatnim czasie liczby doniesień literaturowych o nowych związkach kwasu hypodifosforowego i ich strukturach, hypodifosforany pozostają wciąż atrakcyjnym polem do badań, zawierającym wiele „białych plam”. Kontynuując nasze systematyczne badania nad solami litowców, a w szczególności prowadząc badania nad dehydratacją znanej ośmiowodnej podwójnej soli potasowo-sodowej, $K_2Na_2(P_2O_6) \cdot 8H_2O$, otrzymano nowy bezwodny hypodifosforan o składzie $K_2Na_2(P_2O_6)$.

Ponieważ krystalizacja z roztworu oktahydratu potasowo-sodowego zwykle prowadzi do produktu zanieczyszczonego znacznie gorzej rozpuszczalnym dekahydratem tetrasodowym, $Na_4(P_2O_6) \cdot 10H_2O$, w celu otrzymania pozbawionego domieszek związku $K_2Na_2(P_2O_6) \cdot 8H_2O$ podjęto próby syntezy mechanochemicznej z wodorowęglanu potasu i $Na_2(H_2P_2O_6) \cdot 6H_2O$. W wyniku kilkugodzinnego ucierania w moździerzu otrzymano nanokrystaliczny proszek $K_2Na_2(P_2O_6) \cdot 8H_2O$. Postęp reakcji mechanochemicznej monitorowano przy pomocy dyfrakcji proszkowej. Dehydratacja otrzymanego związku w podwyższonej temperaturze prowadzi do bezwodnego związku $K_2Na_2(P_2O_6)$, strukturę krystaliczną którego rozwiązano metodą dyfrakcji mikroproszkowej.



Rys. 1. Porównanie upakowania jonów w kryształach $Na_4(P_2O_6)$ (po lewej) i $K_2Na_2(P_2O_6)$ (po prawej).

Podobieństwo struktury krystalicznej odwodnionej soli potasowo-sodowej (heksagonalna grupa przestrzenna $P6_3/mmc$) do soli tetrasodowej (trygonalna grupa $P\bar{3}1c$) [2] przedstawione jest na Rys. 1. Najistotniejsze różnice to: zmiana otoczenia koordynacyjnego kationów (wielościannów) w pozycjach Na1 (ze zdeformowanego oktaedru na pryzmat trygonalny) i w pozycjach Na3/K1 (z piramidy trygonalnej z trzema dalekimi wierzchołkami (3+3) dla jonów sodu na kopułę trójkątną (LK = 9) dla jonów potasu) oraz zmiana konformacji anionu hypodifosforowego. W soli tetrasodowej anion ma konformację naprzemianległą, często spotykaną i energetycznie preferowaną, natomiast w soli sodowo-potasowej konformacja anionu jest zupełnie naprzeciwległa. Dotychczas występowanie takiej konformacji anionu wykazano tylko w dwóch strukturach krystalicznych.

Podziękowanie: Badania zostały częściowo sfinansowane przez ICDD Grant-in-Aid nr 25-04.

1. V. Kinzhybalo, M. Otręba, K. Ślepokura, T. Lis, Wiad. Chem. 2021, 75, 423–466.

2. V. Kinzhybalo, J. Wojciechowski, P. Szklarz, A. Piecha-Bisiorek, M. Otręba, M. Siczek, K. Ślepokura, J. Mater. Chem. C. 2024, 12, 11347–11351.

**Od nanokropek do nanorurek węglowych – odwrócony scenariusz
jako synteza *N*-domieszkowanych nanorurek węglowych metodą „bottom-up”**

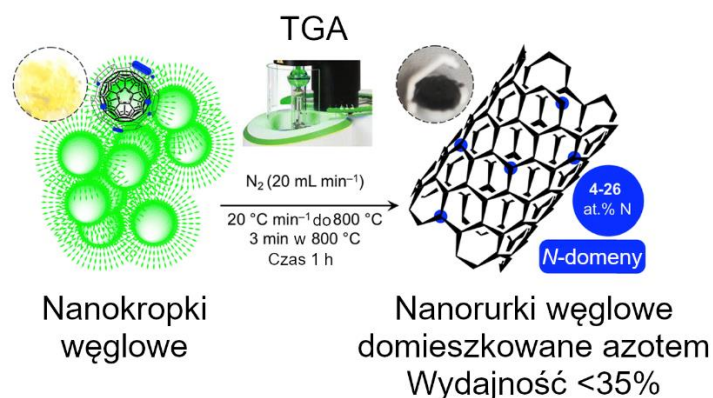
Anna Kolanowska, Marzena Dzida, Sławomir Boncel

Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

anna.kolanowska@us.edu.pl

W 2004 roku rodzina nanoalotropów węglowych powiększyła się o nanokropki węglowe (CDs), *quazi*-sferyczne cząstki o średnicy poniżej 10 nm składające się z węglowego rdzenia z grupami funkcyjnymi na jego powierzchni [1]. Są one biokompatybilne, nietoksyczne, rozpuszczalne w wodzie i można je otrzymać z praktycznie każdego materiału zawierającego węgiel [2]. Wśród metod syntezy CDs dominują metody typu „bottom-up”, oparte na stopniowej poliaromatyzacji i karbonizacji niskocząsteczkowych prekursorów [3]. W naszej pracy naukowej zsyntezowaliśmy CDs z dziewięciu aminokwasów białkowych wykorzystując metodę hydrotermalną [4]. Otrzymane CDs posłużyły jako substrat do syntezy domieszkowanych azotem nanorurek węglowych (*N*-CNTs) [5]. Choć synteza *N*-CNTs była badana przez ponad trzy dekady, praktycznie nie istnieją metody niewymagające zastosowania katalizatora. Co więcej, nie ma doniesień o syntezie *N*-CNTs z CDs jako źródła węgla.

Wykonane badania przedstawiają pionierską syntezę i charakterystykę wielościennych *N*-CNTs otrzymanych w wyniku rozkładu CDs pochodzących z aminokwasów, bez użycia katalizatora. Nasze wyniki jednoznacznie pokazują, że CDs mogą być stosowane jako prekursorzy syntetyczne dla *N*-CNTs. Morfologię oraz strukturę mikroskopową otrzymanych *N*-CNTs scharakteryzowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z detektorem EDX (spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), analizy termogravimetrycznej (TGA), spektroskopii Ramana oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS).



Rys. 1. Schemat syntezy *N*-CNTs z CDs.

Podziękowanie: Praca jest finansowana przez NCN w ramach projektu Opus21 2021/41/B/ST5/00892.

1. X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W.A. Scrivens, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126, 12736-12737.
2. W. Lu, X. Gong, Z. Yang, Y. Zhang, Q. Hu, S. Shuang, C. Dong, M.M.F. Choi, *RSC Advances*, 2015, 5, 16972-16979.
3. D. Cai, X. Zhong, L. Xu, Y. Xiong, W. Deng, G. Zou, H. Hou, X. Ji, *Chemical Science*, 2025, 16, 4937-4970.
4. A. Kolanowska, G. Dzido, M. Krzywiecki, M.M. Tomczyk, D. Łukowiec, S. Ruczka, S. Boncel, *ACS Omega*, 2022, 7, 41165-41176.
5. A. Kolanowska, D. Łukowiec, M. Krzywiecki, J. Bok-Badura, S. Boncel, *Chemical Communications*, 2023, 59, 7659-7662.

**Fragmentacja cząsteczek asparaginy i kwasu asparaginowego
wywołana elektronami o niskiej energii**Janina Kopyra¹, Aleksandr Bancer², Hassan Abdoul-Carime³¹Faculty of Sciences, Siedlce University, 3 Maja 54, 08-110 Siedlce, Poland²National Centre for Nuclear Research, Andrzej Soltan 7, 05-400 Otwock-Swierk, Poland³Universite de Lyon, Université Lyon 1, Institut de Physique des 2 Infinis, CNRS/IN2P3,
UMR5822, F-69003 Lyon, France

janina.kopyra@uws.edu.pl

Asparagina (Asn) i kwas asparaginowy (Asp) to nie tylko aminokwasy występujące w białkach, ale także elementy budulcowe wykorzystywane do syntezy przyjaznych dla środowiska polimerów za pomocą technik, w których istotną rolę odgrywają elektrony. W prezentacji przedstawione zostaną badania porównawcze dysocjacyjnego wychwytu elektronów przez Asn i Asp uzyskane metodą skrzyżowanych wiązek elektron-cząsteczka w fazie gazowej.

W przeciwieństwie do szeregu aminokwasów zbadanych do tej pory, tworzenie odwodornionego anionu macierzystego, $(M - H)^-$ (gdzie M – cząsteczka odpowiedniego aminokwasu), przy około 1,2 eV w przypadku obu badanych związków nie jest najbardziej intensywnym kanałem dysocjacji. Z drugiej strony, obserwuje się wyraźne rezonanse jonów ujemnych z maksimum pików poniżej 0,5 eV, co skutkuje tworzeniem anionów fragmentarycznych generowanych w wyniku oderwania neutralnej grupy -COOH, neutralnej cząsteczki H₂O₂ lub prowadzi do utworzenia HCOO⁻ – zarówno w przypadku asparaginy, jak i kwasu asparaginowego.

Należy podkreślić, że zastąpienie jednej grupy hydroksylowej grupą aminową w kwasie asparaginowym, co skutkuje powstaniem asparaginy, uwrażliwia ten ostatni związek na utratę całej neutralnej grupy karboksylowej. Rzeczywiście, powstawanie anionu $(Asn - COOH)^-$ w procesie wychwytu elektronów przez asparaginę jest o rząd wielkości bardziej wydajne niż powstawanie anionu $(Asp - COOH)^-$ w przypadku kwasu asparaginowego.

Podziękowanie: Badania zrealizowane ze środków przyznanych na działalność statutową (nr 141/23/B) z MNiSW. Badania przeprowadzono w ramach programu COST Akcja CA18212 Molecular Dynamics in the GAS phase (MD-GAS) oraz Akcja CA20129 „MultiChem”.



Ekstrakcja wytlóków z winogron przy użyciu nadkrytycznego CO₂ – skalowanie procesu

Rafał Kowalski, Grzegorz Florkowski, Dorota Kostrzewa, Anita Wziątek, Kamila Klimkowska, Zygmunt Fekkner

*Sieć badawcza Łukasiewicz - Instytut Nowych Syntez Chemicznych
Grupa Badawcza Ekstrakcja Nadkrytyczna BX*

rafal.kowalski@ins.lukasiewicz.gov.pl

Wytłoki to ogólna nazwa pozostałości po przemysłowym przetwórstwie nasion, owoców i warzyw. Jak wykazały badania ten odpadowy materiał nie jest bezużyteczny. Wytłoki pochodzące z przetwórstwa winogron nadal zawierają wiele cennych substancji prozdrowotnych. Są to nienasycone kwasy tłuszczowe, tokoferole, fitosterole, glikozydy oraz cenne polifenole.

Do pozyskiwania substancji z wytlóków winogronowych można stosować różne techniki. Wykorzystanie ditlenku węgla o parametrach nadkrytycznych do tego celu cechuje szereg zalet. Ditlenek węgla ma niskie parametry krytyczne, jest nietoksyczny, niepalny i chemicznie obojętny. Po procesie ekstrakcji zmienia stan skupienia, uwalnia się z ekstraktu pozostawiając znajdujące się w nim substancje w niezmienionym stanie.

Teoretyczne podstawy ekstrakcji nadkrytycznej są dosyć dobrze opisane. Można znaleźć wiele publikacji dotyczących ekstrakcji różnych surowców w skali laboratoryjnej. Niewiele jednak wyników badań dotyczy procesów realizowanych w skali pilotowej. Natomiast rezultaty badań uzyskane w skali pilotowej umożliwiają łatwiejsze określenie wyników procesu w skali przemysłowej i są preludium do pełniejszego zagospodarowania odpadów z winogron.

W pracy przedstawiono badania nad ekstrakcją cennych substancji z wytlóków winogronowych przy użyciu ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym oraz wyniki procesu ekstrakcji od skali laboratoryjnej (560 ml) do skali półtechnicznej (40 L) - 71-krotne zwiększenie skali. Do skalowania ekstrakcji wytlóków z winogron przyjęto proste kryterium skalowania (stały iloraz S/F). To kryterium można łatwo wykorzystać do rozwoju technologii ekstrakcji nadkrytycznej w skali przemysłowej. Całkowita wydajność ekstrakcji w skali półtechnicznej była wyższa o ok. 10% niż wydajność w skali laboratoryjnej. Natomiast wydajność otrzymywania ekstraktu właściwego była wyższa nawet o ok. 90%.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Komisję Europejską w ramach projektu Circular Bio-based Europe Joint Undertaking, pt. circular bioecOnomy Business mOdelS owned by agroCOOPeratives (nr projektu: 101112407, akronim projektu: ROBOCOOP-EU).



Analiza strukturalna substancji czynnych farmaceutycznie – badanie struktury krystalicznej fostamatinibu metodami Krystalografii NMR

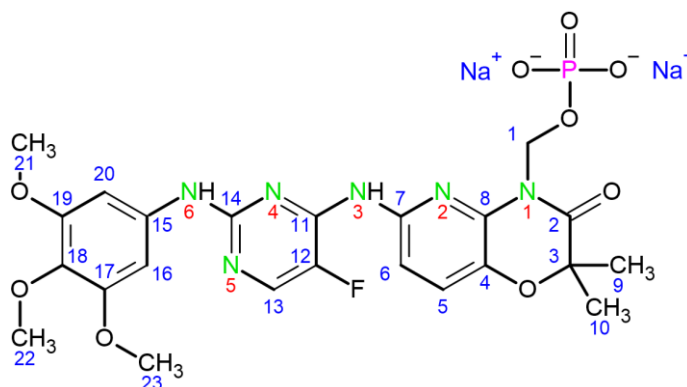
Ewelina Kuc, Piotr Paluch, Marta Dudek

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, Szkoła Doktorska
BioMedChem UŁ i Instytutów PAN w Łodzi

ewelina.kuc@cbmm.lodz.pl.

Analiza strukturalna stanowi nieodłączny element procesu charakterystyki nowych materiałów o potencjale farmaceutycznym. Niekiedy zastosowanie tradycyjnych metod analizy strukturalnej, takich jak dyfrakcja rentgenowska, jest utrudnione. Przykładową metodą alternatywną jest Krystalografia NMR (ang. *Nuclear Magnetic Resonance*). Krystalografia NMR obejmuje różnorodne podejścia, wykorzystujące zarówno eksperymenty spektroskopowe, jak i zaawansowane metody obliczeniowe.

W przedstawionej pracy postanowiono podjąć próbę określenia struktury krystalicznej fostamatinibu, wykorzystując metody Krystalografii NMR z wykorzystaniem detekcji protonowej, ultra-szybkiego wirowania pod kątem magicznym oraz pomiarów typu REDOR (ang. *rotational-echo double resonance*) dla uzyskania więzów strukturalnych. Fostamatinib to związek stosowany w terapii chorób autoimmunologicznych. Jego forma komercyjna to heksahydrat soli disodowej. Na dzień dzisiejszy, struktura krystaliczna fostamatinibu nie została opisana w literaturze.



Rys. 1. Wzór półstrukturalny fostamatinibu

Eksperymenty ^{13}C CP-MAS zarejestrowane z wykorzystaniem silnego pola magnetycznego (9,4 T oraz 14,1 T), pokazały, iż próbka fostamatinibu pozostaje niezmienna w warunkach ultraszybkiego wirowania i wskazały na obecność pojedynczej cząsteczki w komórce asymetrycznej ($Z' = 1$). Dalsze eksperymenty (CP z krótkim czasem kontaktu, hCH, hNH, korelacje z fluorem), ze wsparciem obliczeń, pozwoliły na przypisanie sygnałów rezonansowych jąder wodoru, węgla i azotu. Ponadto eksperymenty ^{23}Na MAS oraz ^{23}Na MQ-MAS udowodniły, że jądra sodu ^{23}Na znajdują się w dwóch różnych otoczeniach chemicznych, a każde jądro ma charakterystyczną stałą sprzężenia kwadrupolowego. W wyniku eksperymentów REDOR poznano odległość pomiędzy jądrami fosforu ^{31}P , a fluoru ^{19}F . Wyniosła ona ok. 7 Å. Znajomość tej odległości umożliwiła redukcję przestrzeni konformacyjnej fostamatinibu.

Podziękowanie: Podziękowania dla Narodowego Centrum Nauki za finansowanie badań w ramach grantu SONATA UMO-2023/51/D/ST4/01323/R

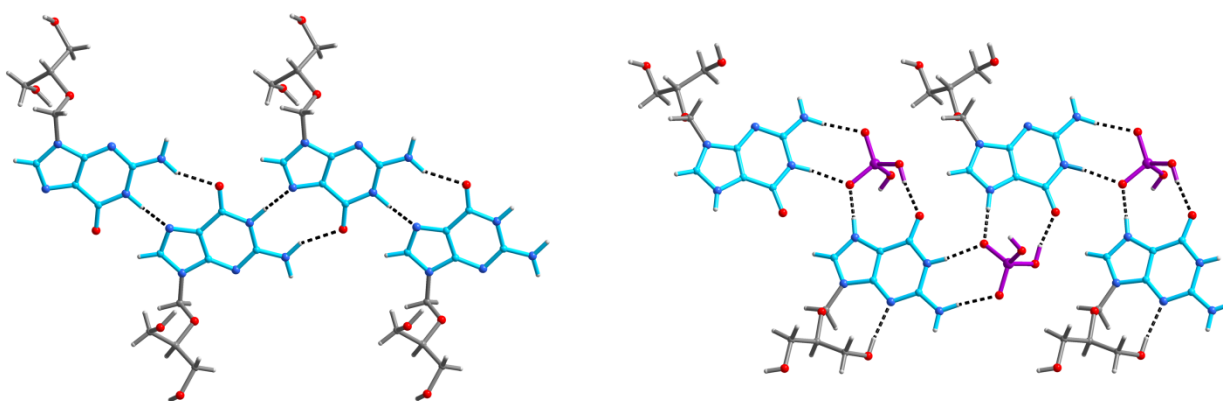
Różnorodność motywów supramolekularnych w kryształach gancyklowiruAmelia Marcol, Oskar Kaszubowski, Katarzyna Ślepokura

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

amelia.marcol1@gmail.com

Gancyklowir (GCV), będący analogiem 2'-deoksyguanozyny, to lek przeciwwirusowy stosowany przede wszystkim w leczeniu zakażeń wywołanych przez wirusa cytomegalii (HCMV). Choć skuteczny klinicznie, jego niska rozpuszczalność i ograniczona biodostępność nadal stanowią wyzwanie terapeutyczne [1]. Wiadomo, że gancyklowir może występować w różnych formach krystalicznych w stanie stałym, takich jak bezwodne polimorfy (2 odmiany) [2,3], hydraty (mono- i trihydrat) [4], kokryształ z kwasem fumarowym [5] czy sól chlorkowa [4]. Struktura krystaliczna większości z nich została ustalona na podstawie rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej, PXRD [2].

W niniejszej pracy podjęto próbę otrzymania nieopisanej wcześniej soli gancyklowiru z kwasem fosforowym(V) oraz ponownego zbadania znanej soli chlorkowej przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach, SCXRD. Obie sole, $(\text{GCVH})\text{H}_2\text{PO}_4$ i $(\text{GCVH})\text{Cl}$, otrzymano w formie odpowiednich do badań monokryształów. Porównano oddziaływania międzycząsteczkowe oraz konformację w kryształach soli i innych połączeń gancyklowiru (Rys. 1).



Rys. 1. Porównanie wiązań wodorowych w kryształach $\text{GCV} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4] (z lewej) i $(\text{GCVH})\text{H}_2\text{PO}_4$ (z prawej).

W kryształach form bezwodnych, hydratów i kokryształu występują bezpośrednie wiązania wodorowe pomiędzy zasadami azotowymi sąsiednich cząsteczek GCV, co prowadzi do utworzenia charakterystycznych motywów (łańcuchów lub dimerów). W kryształach soli chlorkowej i fosforanowej(V), zarówno krawędź Watsona-Cricka, jak i krawędź Hoogsteena kationów GCVH^+ oddziałuje z anionami Cl^- i H_2PO_4^- , przez co bezpośrednie oddziaływania guanina...guanina są niemożliwe (Rys. 1).

1. K. K. Biron, Antivir. Res. 2006, 71, 154.
2. T. Kawamura, N. Hirayama, X-ray Struct. Anal. Online 2009, 25, 51.
3. R. L. Roque-Flores, I. A. Guzei, J. do R. Matos, L. Yu, Acta Crystallogr. 2017, C73, 1116.
4. J. A. Fernandes, S. Galli, G. Palmisano, P. Volante, R. F. Mendes, F. A. Almeida Paz, N. Masciocchi, Cryst. Growth Des. 2016, 16, 4108.
5. N. Swarnkar, CSD Private Communication (kod CSD TOBCAS), 2023.

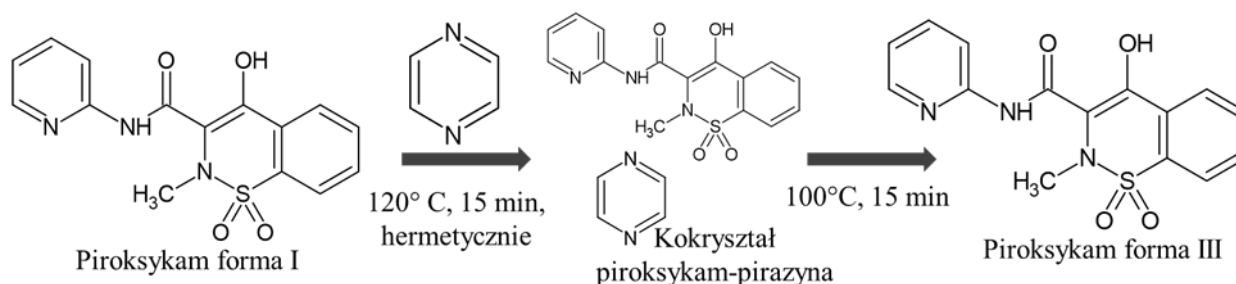
Nowa strategia otrzymywania form polimorficznych leków

Przemysław Nowak, Agata Jeziorna, Dorota Krasowska, Anna Pietrzak, Marta K. Dudek

*Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk
Szkoła Doktorska BioMedChem UŁ i Instytutów PAN w Łodzi*

przemyslaw.nowak@edu.uni.lodz.pl

Zjawisko polimorfizmu polega na występowaniu jednego związku chemicznego w różnych formach krystalicznych różniących się między sobą sposobem upakowania, konformacją cząsteczki czy parametrami sieci krystalicznej. W przemyśle farmaceutycznym szczególną uwagę przywiązuje się nie tylko do rodzaju stosowanego związku chemicznego jako substancji czynnej leku, ale również do jego formy krystalicznej, gdyż wiąże się ona z właściwościami fizyko-chemicznymi produktu końcowego jak rozpuszczalność, tabletkowalność czy biodostępność [1]. W niniejszej pracy przedstawiona zostanie nowa strategia otrzymywania form polimorficznych związków chemicznych będących substancjami czynnymi leków prowadząca do otrzymania polimorfów trudnych do krystalizacji standardowymi metodami. Metoda ta oparta jest na procesach usuwania łatwo sublimujących koformery z kokryształów zawierających te substancje zwana dalej procesem „dekrysztalizacji” (Rys. 1). Zaprezentowane zostaną metody otrzymywania kokryształów meloksykamu, piroksykamu i flurbiprofenu z łatwo sublimującymi koformerymi jak pirazyna i pirazol, charakterystyka wybranych faz, a także warunki w jakich następuje proces dekrysztalizacji prowadzący do wspomnianych form polimorficznych.



Rys. 1. Schemat procesu dekrysztalizacji dla piroksykamu.

Podziękowanie: Praca powstała dzięki finansowaniu w ramach grantu NCN SONATA BIS 2022/46/E/ST4/00392: „Ku zrozumieniu polimorfizmu i ścieżek krystalizacji organicznych kryształów molekularnych”.

1. F. Yaoguang, W. Hui, W. Di, Ch. Kui, W. Na, W. Ting, H. Xin, Z. Lina, H. Hongxun CrystEngComm, 2024, 26, 6510-6544

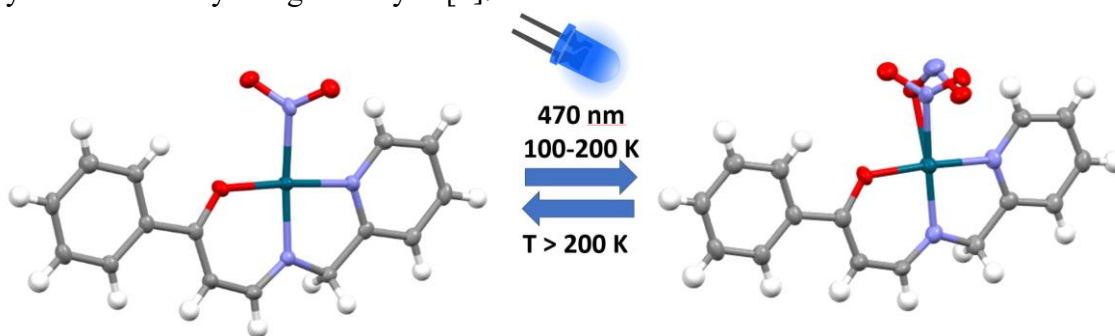
Porównawcza analiza właściwości fotoprzełączalnych analogicznych związków koordynacyjnych niklu i palladu

Kacper Paszczyk¹, Katarzyna Jarzemska¹, Radosław Kamiński¹, Patryk Borowski¹, Krystyna A. Deresz¹, Adam Krówczyński¹, Dominik Schaniel²

¹Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Żwirki i Wigury 102, 02-089 Warszawa

²Université de Lorraine, CNRS, CRM2, 54500 Nancy, France

Foto- i termoprzełączalne związki chemiczne mogą mieć rozmaite zastosowania m.in. w fotowoltaice i fotonice. Głównym celem projektu było zbadanie zdolności fotoprzełączalnych nowo otrzymanych nitrowych związków koordynacyjnych Ni(II) oraz Pd(II) w ciele stałym (odpowiednio Ni-1a oraz Pd-1a) [1]. Ich strukturę przedstawiono na Rysunku 1. Przeprowadzono krystalizację przez odparowanie rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej, a kryształy najlepszej jakości otrzymano z DCM, metanolu i etanolu. W przypadku obu kompleksów jedna forma polimorficzna okazała się dominująca. Dominujące formy krystaliczne zbadano pod kątem właściwości fotoprzełączalnych przy pomocy spektroskopii IR, a następnie przeprowadzono serie eksperymentów fotokrystalograficznych [2].



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie reakcji zachodzącej podczas naświetlania.

Dla obu związków obserwuje się transformację grupy nitrowej do połączenia *endo*-nitrito (schemat przedstawiony na Rysunku 1). Podczas naświetlania kryształu Ni-1a uzyskano odpowiednio całkowitą i prawie całkowitą konwersję w przypadku naświetlania światłem o długości 470 nm i 530 nm w 100 K oraz ponad 90 %-ową konwersję w 200 K dla obu długości fali.

Dla dominującej struktury Pd-1a w komórce elementarnej znajdują się dwie cząsteczki nierównoważne symetrycznie, z których tylko jedna ulega fotoizomeryzacji. Wydajność reakcji w 100 K jest zbliżona do tej w 200 K przy naświetlaniu światłem o długości 470 nm, a maksymalna konwersja przekraczała 85 %.

Co istotne, mimo różnych grup przestrzennych, w obu przypadkach można wyróżnić analogiczne motywy stosów. Odległości między centrami metalicznymi w cząsteczkach tworzących stosy wykazują liniową korelację z populacją izomeru *endo*-nitrito. Pozwala to na szybkie i łatwe oszacowanie jego zawartości bez konieczności budowania pełnego modelu [3].

Podziękowania dla grantu SONATA BIS (2020/38/E/ST4/00400) za wsparcie finansowe.

1. J. Dąbrowski, A. Krówczyński, *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 32, no. 1, 1977, pp. 62-67.
2. K. Paszczyk; K. Deresz, R. Kamiński, P. Borowski, D. Schaniel, A. Krówczyński, K. N. Jarzemska, *Crystal Growth & Design*, 2024, 24 (24), pp.10152-10170.
3. R. Kamiński, K. N. Jarzemska, S. E. Kutyla, M. Kamiński, *J. Appl. Crystallogr.*, 2016, 49, 1383-1387.

Badania wstępne zmian w czasie katalitycznych właściwości mikrokryształów MoS₂ w reakcji wydzielania wodoru (HER)

Maksymilian Ruta, Krzysztof Miecznikowski, Robert Szoszkiewicz

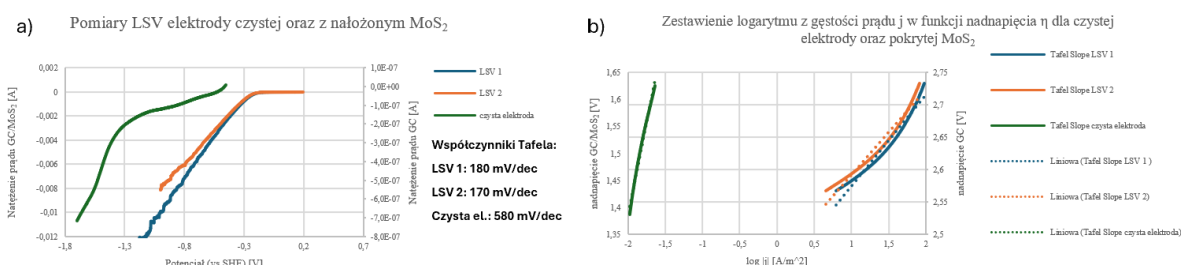
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Ludwika Pasteura 1, 02-093, Warszawa

m.ruta6@student.uw.edu.pl

Materiały 2D są obecnie intensywnie badane również pod kątem ich zastosowań w katalizie ważnych dla społeczeństwa reakcji chemicznych, jak np. otrzymywania wodoru.

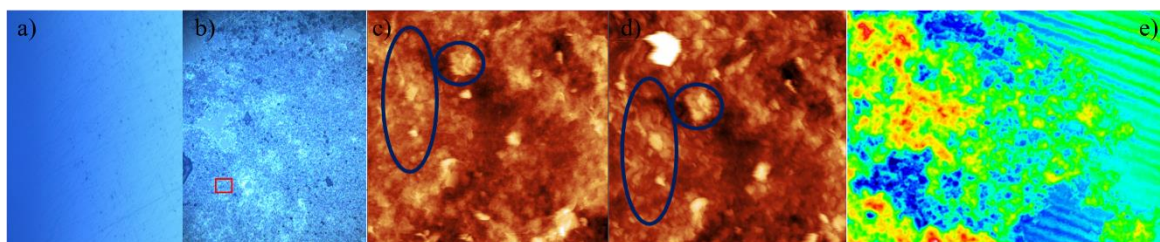
Przedmiotem prezentowanych badań jest katalityczna redukcja cząsteczek wody z wydzielaniem wodoru przez mikrokryształy mechanicznie eksfoliowanego disiarczku molibdenu (MoS₂) osadzonego na elektrodzie z węgla szklanego (GC) metodą *spin coating-u*.

Przebieg tej reakcji rejestrowano naprzemiennie wykonując wielokrotną cyklizację (CV) i pojedynczy pomiar woltamperometrii z liniowym przebiegiem potencjału (LSV). Przykładowe krzywe prądowo-napięciowe przedstawiono na Rys. 1a.



Rys. 1. (a) Porównanie krzywych prądowo-napięciowych dla elektrody z węgla szklanego pokrytej MoS₂ oraz czystej elektrody. b) Podobne zestawienie wykonano dla równań Tafela. Układ elektrochemiczny składał się z trzech elektrod: elektrody z węgla szklanego pokrytej MoS₂, elektrody chlorosrebrowej oraz elektrody grafitowej w 0.5 M H₂SO₄.

Otrzymano porównywalne wartości nadnapieć (η) jak i współczynników Tafela do danych literaturowych, odpowiednio rzędu paruset mV i paruset mV/dec (Rys. 1b), które jednakże pogarszały się w czasie (Rys. 1a). Powyższe zmiany parametrów woltamperometrycznych próbowano powiązać ze zmianami morfologii badanych próbek przed i po reakcji otrzymanych przy pomocy mikroskopii i profilometrii optycznej oraz mikroskopii sił atomowych (AFM), patrz Rys. 2.



Rys. 2. a, b) zdjęcia optyczne elektrody przed i po nałożeniu MoS₂ (X, Y: 700 x 1000 μ m), c, d) obrazy topografii AFM obszaru (X, Y: 20 x 20 μ m, Z: ca. 0,7 μ m) zaznaczonego na czerwono na rys. b) odpowiednio przed i po wykonaniu pomiarów woltamperometrycznych; e) mapa topografii powierzchni elektrody z profilometru optycznego (w mikroskali) po nałożeniu MoS₂ (X, Y: 250 x 300 μ m, Z: 1,8 μ m).

Pogorszenie parametrów elektrochemicznych w trakcie reakcji okazało się skorelowane ze zmniejszającą się objętością zaadsorbowanego MoS₂.

**Badania solwatochromii w binarnych układach rozpuszczalnikowych
z wykorzystaniem modelu SA-SAB-SB****S10
P14**Elwira K. Wróblewska, Wiktor Franków*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej**elwira.wroblewska@zut.edu.pl*

Solvatochromia to zjawisko zmiany położenia i kształtu pasm absorpcyjnych barwnika w zależności od rodzaju rozpuszczalnika, wynikające z różnic w oddziaływaniach międzycząsteczkowych, takich jak jon-dipol, dipol-dipol czy donor-akceptor wiązań wodorowych. Po raz pierwszy opisana przez Hantzscha w 1922 roku, solwatochromia stanowi dziś cenne narzędzie w badaniach nad strukturą cieczy, natomiast barwniki solwatochromowe, ze względu na wrażliwość na zmiany środowiska rozpuszczalnikowego, znajdują szerokie zastosowanie w różnych obszarach badań chemicznych. Różnorodność czynników wpływających na ich właściwości spektralne sprawia, że są one użytecznym narzędziem m.in. w analizie układów rozpuszczalnikowych, badaniach preferencyjnej solwatacji w układach binarnych oraz w charakterystyce właściwości cieczy. Znajdują również zastosowanie w badaniach mieszanin protonowych cieczy jonowych, analizie składu trójskładnikowych układów rozpuszczalnikowych, a także w tworzeniu kompleksów z metalami wykazujących właściwości solwatochromowe. Dzięki swojej czułości na zmiany otoczenia molekularnego, barwniki te mogą być z powodzeniem wykorzystywane w analizie ilościowej środków powierzchniowo czynnych oraz w badaniach dyfuzji w materiałach polimerowych. Ich unikalne właściwości stanowią inspirację do dalszych badań, zarówno w kontekście aplikacyjnym, jak i technologicznym.

W układach binarnych, zawierających dwa rozpuszczalniki o różnych właściwościach, możliwa jest preferencyjna solwatacja, czyli selektywne otaczanie cząsteczki barwnika przez jeden z komponentów mieszaniny, co prowadzi do nieliniowych zmian widmowych i dostarcza informacji o lokalnym środowisku molekularnym.

W niniejszej pracy zbadano solwatochromię nadchloranu 5-(3-bromo-4-hydroksy-5-etoksyfenylo)-7,7-dimetylo-7H-indolo[1,2-a]chinoliniowego w siedmiu binarnych układach rozpuszczalnikowych, w których stałym składnikiem był dimetylosulfotlenek (DMSO), a zmiennym – woda oraz alkohole o różnej długości łańcucha węglowego.

Do analizy danych zastosowano model SA-SAB-SB, który uwzględnia trzy możliwe formy solwatacyjne: SA (barwnik otoczony przez rozpuszczalnik A), SB (solwat z rozpuszczalnikiem B) oraz SAB (kompleks mieszany). Dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych pozwoliło określić typ równowagi solwatacyjnej oraz wyznaczyć stałe równowag solwatacyjnych. Zaobserwowano ujemną solwatochromię – przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal krótszych wraz ze zmniejszającym się udziałem molowym DMSO. W każdym z badanych układów dominowała pojedyncza wymiana solwatacyjna typu SA-SB, bez udziału kompleksów SAB, co potwierdzają wysokie współczynniki korelacji i niskie odchylenia standardowe.

Obliczone stałe równowag wskazują, że w większości układów preferowanym solwatem był mniej polarny DMSO, co wynika z malejącej różnicy polarności między DMSO a alkoholem wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego. Wyjątek stanowiły układy z wodą, metanolem i etanolem, gdzie dominowała solwatacja przez bardziej polarny składnik. Zaobserwowane nietypowe zakrzywienia wykresów w obszarze niskich udziałów molowych DMSO sugerują istnienie dodatkowych efektów, będących przedmiotem dalszych badań.

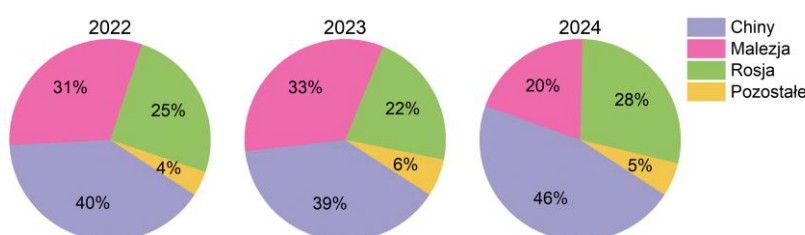


Czy jest możliwy selektywny rozdział lantanowców(III) na drodze krystalizacji?Marcin Ziobro, Rafał Janicki

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot Curie 14, 50-383 Wrocław

marcin.ziobro@uwr.edu.pl

Zależność przemysłu nowoczesnych technologii od pierwiastków ziem rzadkich (REE – ang. *Rare Earth Elements*) została podkreślona przez Parlament Europejski, który zakwalifikował tę grupę pierwiastków do surowców krytycznych [1]. Uniezależnienie dostaw REE od czynników geopolitycznych oraz zapewnienie samowystarczalności Unii Europejskiej w zakresie tych surowców stanowi kluczowy element rozwoju europejskich technologii zaawansowanych. Główni importerzy REE do UE w latach 2022–2024 zostali przedstawieni na rysunku 1.



Rys. 1. Główni importerzy REE do Unii Europejskiej w latach 2022-2024 [2].

Alternatywą dla importowanego surowca byłaby możliwość skorzystania ze źródeł wewnątrz granic UE, takich jak elektrośmieci np. turbiny wiatrowe zawierające nawet 120 kg/MW Nd oraz 12 kg/MW Dy [3]. Do głównych metod separacji pierwiastków ziem rzadkich należą ekstrakcja oraz chromatografia. Techniki te, choć skuteczne, wiążą się ze stosowaniem dużych ilości rozpuszczalników organicznych oraz/lub stężonych kwasów mineralnych [4], co stoi w sprzeczności z zasadami zielonej chemii. Potencjalną alternatywą jest krystalizacja frakcyjna z roztworów wodnych, metoda wyróżnia się zarówno korzyściami ekologicznymi, jak i ekonomicznymi, dzięki znacznemu ograniczeniu zużycia rozpuszczalników organicznych i energii.

Celem badań było znalezienie pary ligandów, które umożliwiłyby rozdział jonów Nd(III) i Dy(III) w oparciu o krystalizację frakcyjną. Ze względu na podobieństwo fizykochemiczne jonów Ln(III) różnice w rozpuszczalności izostrukтурalnych związków tych jonów są niewielkie - jony Ln(III) bardzo łatwo współkrystalizują, zwłaszcza jeśli blisko ze sobą sąsiadujące lantanowce tworzą związki, których struktura i stechiometria w roztworze i w ciele stałym jest taka sama. Trójskładnikowe związki koordynacyjne lantanowców mogą jednak różnić się liczbą koordynacyjną między poszczególnymi jonami, co może prowadzić do zauważalnych różnic we właściwościach fizykochemicznych tych związków.

Badania sfinansowane w ramach grantu IDUB 0320/2020/20, BPIDUB.15.2025

1. Communication From The Commission To The European Parliament, The Council, The European Economic And Social Committee And The Committee Of The Regions Tackling The Challenges In Commodity Markets And On Raw Materials, COM/2011/0025 FINAL, 52011DC0025
2. Eurostat, EU trade since 1988 by HS2-4-6 and CN8 (ds-045409), <https://tiny.pl/k-wykbs3> (dostęp: 27.06.2025)
3. B. Zhou, Z. Li, C. Chen, Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies, *Minerals* 7(11), 2017
4. Ziyang Chen, Zhan Li, Jia Chen, Parashuram Kallem, Fawzi Banat, Hongdeng Qiu, Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: a review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 2022

67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



S11

FIZYKOCHEMIA ZJAWISK MIĘDZYFAZOWYCH

Forma fizykochemiczna jako czynnik poprawiający efektywność produktów kosmetycznych

Elżbieta Sikora, Elwira Lasoń, Anna Łętocha, Małgorzata Miastkowska, Michał Dymek

*Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Chemii i Technologii
Organicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków*

elzbieta.sikora@pk.edu.pl

Branża kosmetyczna jest dynamicznie rozwijającą się gałęzią przemysłu. Wśród aktualnych trendów, na rynku produktów kosmetycznych, widoczne jest zapotrzebowanie na kosmetyki naturalne, bazujące na surowcach roślinnych, pozyskiwane w oparciu o etyczne zasady produkcji, bezpieczne dla skóry i środowiska. Oprócz bezpieczeństwa i odpowiednich właściwości aplikacyjnych od nowoczesnych produktów kosmetycznych oczekuje się przede wszystkim skutecznego działania.

Nowoczesne kosmetyki są źródłem biologicznie aktywnych substancji, których zadaniem jest szeroko pojęta „ochrona skóry i utrzymanie jej w dobrej kondycji”. Jednym z warunków uzyskania optymalnej skuteczności produktu kosmetycznego jest opracowanie odpowiedniej formułacji, która ułatwiałą transport substancji aktywnych do skóry.

Opracowywanie nowych formułacji wymaga umiejętności przewidywania zdolności substancji do penetracji skóry. Główną barierą dla związków aktywnych na drodze ich penetracji przez skórę jest warstwa rogowa naskórka, jej lipofilowy charakter i zwarta struktura w sposób naturalny ograniczają transport przez naskórek. Zakłada się, że dyfuzja substancji czynnych przez skórę może odbywać się dwoma drogami: wewnątrzkomórkową i międzykomórkową. Jednym z ważniejszych czynników wpływających na przenikanie substancji czynnej przez skórę są jej właściwości, takie jak masa cząsteczkowa, lipofilowość i polarność. Jednak biorąc pod uwagę różnorodność substancji aktywnych stosowanych w kosmetykach, należy podkreślić, że bardzo istotnym czynnikiem poprawiającym skuteczność kosmetyków jest dobrze zaprojektowana forma fizykochemiczna. Odpowiednio dobrany baza kosmetyku, nośnik dla substancji czynnej, nie tylko pozwala na dostarczenie jej do pożądanego miejsca w skórze, ale także redukuje potencjalne podrażnienia skóry oraz chroni niestabilne surowce przed szkodliwym działaniem czynników środowiskowych [1].

W referacie omówione zostaną wyniki prowadzonych badań, dotyczących opracowywania nowoczesnych form fizykochemicznych nośników substancji aktywnych, w tym emulsji, mikroemulsji, nanoemulsji, nanostrukturalnych nośników lipidowych (NLC), liposomów czy mikrokapsulek polimerowych jako form produktów kosmetycznych w istotny sposób poprawiających efektywność ich działania [2-6].

Literatura:

- [1]. E. Sikora, M. Miastkowska, E. Lasoń, Selected skin delivery systems, Wydawnictwo PK, Kraków 2020
- [2]. E. Sikora, M. Llinas, M. J. Garcia-Celma, E. Escibano, C. Solans, Colloids Surf B, 2015, 126
- [3]. E. Lasoń, E. Sikora, J. Ogonowski, M. Tabaszewska, Colloids Surf A, 2016, 510, 87
- [4]. M. Miastkowska, E. Sikora, E. Lasoń, M.J. Garcia-Celma, E. Escibano-Ferrer, C. Solans, M. Llinas, Acta Biochim Pol. 2017, 64(4), 713
- [5]. M. Dymek, K. Olechowska, K. Hąc-Wydro, E. Sikora, Liposomes as carriers of GHK-Cu tripeptide for cosmetic application, Pharmaceutics, 2023, 15(10), 2485
- [6]. A. Łętocha, A. Michalczyk, M. Miastkowska, E. Sikora, Effect of encapsulation of *Lactobacillus casei* in alginate-tapioca flour microspheres coated with different biopolymers on the viability of probiotic bacteria, ACS Appl Materials & Interfaces, 2024, 16, 52878

Projektowanie i wytwarzanie naturalnych kosmetyków do higieny z wykorzystaniem ekstrakcji pożyczkowej

Tomasz Wasilewski^{1,2}, Zofia Hordyjewicz-Baran², Maciej Zegarski³

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia",
Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle*

²*Uniwersytet Radomski im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Chrobrego 7, 26-600 Radom*

³*Onlybio.life S.A., Hechlińskiego 4, 85-825 Bydgoszcz*

tomasz.wasilewski@urad.edu.pl

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących projektowania i wytwarzanie naturalnych kosmetyków do higieny z wykorzystaniem ekstrakcji pożyczkowej.

Zgodnie z zaprezentowaną koncepcją, medium ekstrakcyjne stanowi kompozycja substancji (składników) zapożyczonych z docelowego kosmetyku: wody, związków powierzchniowo czynnych i konserwantów. Na podstawie przeprowadzonych badań zaprojektowano i wytworzono medium ekstrakcyjne, w którego fazie objętościowej znajdują się agregaty pozwalające na solubilizację hydrofobowych składników wyizolowanych z materiału roślinnego. Następnie, po przeprowadzonym procesie ekstrakcji, uzyskane ekstrakty dodawane są do końcowej kompozycji (kosmetyku). Tym samym, następuje swoistego rodzaju zwrócenie pożyczonych składników, a skład kosmetyku zostaje wzbogacony o szereg substancji bioaktywnych wyizolowanych z materiału roślinnego. Szczególnie istotne jest, że wykorzystanie koncepcji ekstrakcji pożyczkowej powoduje, że kosmetyk nie zawiera żadnych dodatkowych substancji pomocniczych.

W prezentowanych badaniach wykorzystano odpadowe wytloki z winogron pochodzące z polskich winnic. Nową technologię produkcji naturalnych kosmetyków zilustrowano na konkretnych przykładach. Wyniki wskazują, że opracowane prototypy mają duży potencjał aplikacyjny i stanowią interesującą alternatywę wobec tradycyjnych rozwiązań.

Podziękowanie: Projekt FENG.02.07-IP-05-0439/23 jest realizowany w ramach działania FENG.02.07 Proof of Concept Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków 2. Priorytetu Programu Fundusze Europejskie dla Nowoczesnej Gospodarki 2021-2027 (FENG).

1. T. Wasilewski, Z. Hordyjewicz-Baran, M. Zarębska, N. Stanek, E. Zajszy-Turko, M. Tomaka, T. Bujak, Z. Nizioł-Łukaszewska, *Molecules* 2022, 27, 2444.

2. Z. Hordyjewicz-Baran, T. Wasilewski, M. Zarębska, N. Stanek-Wandzel, E. Zajszy-Turko, M. Tomaka, M. Zagórska-Dziok, *Applied Sciences* 2024, 14, 1420–1440.

Wielofunkcyjne systemy hydrożelowe: innowacyjne podejście do miejscowego dostarczania temozolomidu w terapii glejaka mózgu

Joanna Lewandowska-Łańcucka^{1*}, Aleksandra Krajcer¹, Alicja Hinz²,
Monika Bzowska², Adrian Grzonka¹, Sylwia Stankiewicz², Kinga Wójcik³,
Bartosz Trzewik¹, Kamil Kornaś⁴, Ewelina Grzywna⁵

¹Zespół Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński

²Zakład Biochemii Komórki, Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii, Uniwersytet Jagielloński

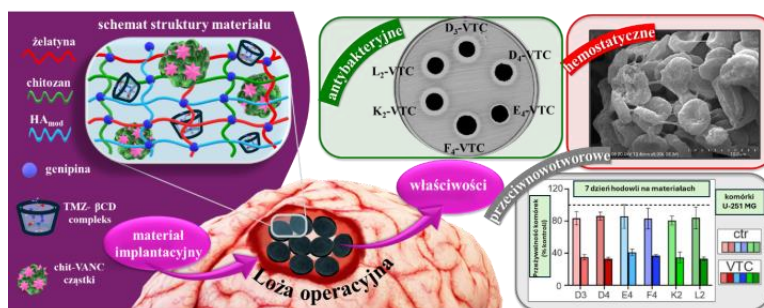
³Zakład Mikrobiologii Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii, Uniwersytet Jagielloński

⁴Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica

⁵Klinika Neurochirurgii i Neurotraumatologii, Collegium Medicum, Uniwersytet Jagielloński

*joanna.1.lewandowska@uj.edu.pl

Prezentowane badania dotyczą otrzymywania i charakterystyki wielofunkcyjnych systemów hydrożelowych dedykowanych do lokalnej terapii glejaka mózgu (GBL). Terapia implantacyjna, w której chemioterapeutyk zamknięty w biodegradowalnym nośniku byłby dostarczany bezpośrednio do łoża operacyjnej, wydaje się być obiecującym podejściem w leczeniu GBL [1,2]. Opracowany innowacyjny materiał został zaprojektowany w celu rozwiązania problemu miejscowej terapii GBL, zapewniając jednocześnie właściwości antybakteryjne i hemostatyczne. Uzyskane materiały składają się z temozolomidu (TMZ) i wankomycyny (VANC), które zostały załadowane odpowiednio w β -cykoldekstrynach i kapsułach polimerowych a następnie osadzone w sieciowanych chemicznie filmach hydrożelowych na bazie żelatyny, kwasu hialuronowego i chitozanu. W celu wzmocnienia właściwości hemostatycznych układ dodatkowo suplementowano kationami wapnia. Tak zaprojektowaną formułę zliofilizowano, aby służyła w postaci płatków, umożliwiając wyścielenie miejsca operacji w trakcie resekcji.



Rys. 1. Schemat struktury materiału i jego zaprojektowanych funkcjonalności

Otrzymane układy scharakteryzowano pod kątem zaprojektowanych funkcjonalności, w tym dokonano oceny właściwości fizykochemicznych a także aktywności biologicznej *in vitro/ex vivo*. Dowiedziono, iż manipulując składem matrycy możliwym jest uzyskiwanie materiałów o zróżnicowanej kinetyce uwalniania TMZ. Wszystkie badane systemy wykazały aktywność przeciw bakteriom *Staphylococcus aureus*. Potwierdzono skuteczność terapeutyczną uzyskanych materiałów przy ich jednoczesnej biokompatybilności i bezpieczeństwie stosowania. Wykazano również właściwości hemostatyczne opracowanych formułek przeprowadzając eksperyment względem materiałów komercyjnych stosowanych w neurochirurgii.

Podziękowanie: Niniejsze badania są finansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki, NCN, w ramach projektu Opus 21 (Nr UMO-2021/41/B/NZ7/03816.)

Literatura:

1. A. Krajcer i wsp. J. Chem. Eng. (2025), 516, 164175
2. A. Krajcer, i wsp. Biomed. Pharmacother. (2023), 165, 115174

Adsorpcja surfaktantów – klasyczny problem, nowe metody opisu

Gabriela Wojtan¹, Izabella Leszczyńska¹, Łukasz Lamch², Daria Długowska², Weronika Szczęsna - Górniak², Piotr Batys¹, Ewelina Jarek¹, Kazimiera A. Wilk², Piotr Warszyński¹

¹*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN*

²*Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska*

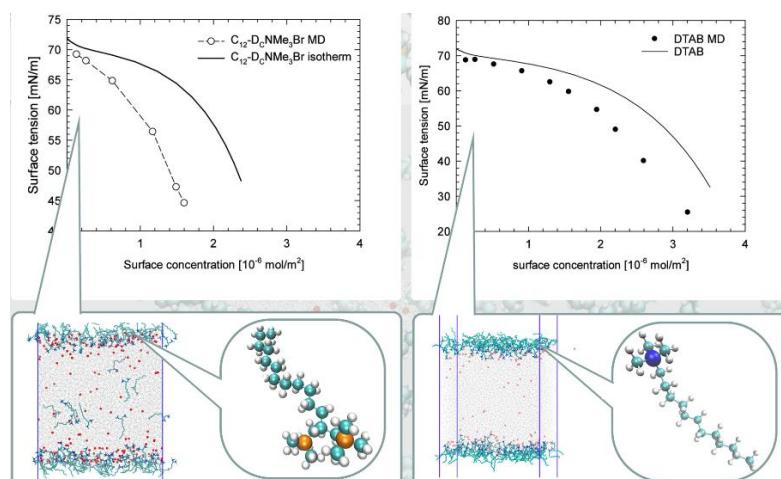
piotr.warszynski@ikifp.edu.pl

Zagadnienie opisu adsorpcji surfaktantów na ciekłych granicach faz liczy sobie ponad 100 lat. W roku 1925 ukazała się praca A. Frumkina, w której został zaproponowany opis adsorpcji za pomocą modelu zawierającego trzy dopasowywalne parametry. Za pomocą współczesnych metod obliczeniowych możemy nadać im sens fizyczny.

Metody kwantowo-mechaniczne (QM) pozwalają na wyjaśnienie zjawisk zachodzących w roztworach surfaktantów i na granicach faz na poziomie molekularnym co w szczególnych przypadkach umożliwia interpretację wyników pomiaru napięcia powierzchniowego, a także parametryzację modeli do teoretycznego opisu adsorpcji surfaktantów.

Na przykładzie symulacji metodą dynamiki molekularnej (MD) adsorpcji nowych surfaktantów wieloładunkowych oraz ich mono-ładunkowych odpowiedników [1], jak również surfaktantu niejonowego, n-oktanolu, demonstrujemy możliwości opisu wyników eksperymentalnych. Otrzymane rezultaty (Rys. 1), choć jakościowo zgodne z eksperymentem sugerują, że jednym z kluczowych czynników odpowiedzialnych za ilościowe rozbieżności jest rodzaj zastosowanego pola sił lub algorytmu obliczeniowego dla uzyskania napięcia powierzchniowego.

Zastosowanie metod sztucznej inteligencji, również może pozwolić na określenie parametrów adsorpcyjnych surfaktantów pod warunkiem właściwego doboru deskryptorów użytych do szkolenia AI (na przykład parametrów HLB poszczególnych ugrupowań).



Rys. 1. Porównanie izoterm napięcia powierzchniowego uzyskanych na drodze symulacji MD i dopasowań modelu adsorpcji do danych doświadczalnych dla surfaktantów kationowych typu „dicephalic” $C_{12}\text{-DcNMe}_3\text{Br}$ i linowego DTAB.

Podziękowanie: Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o nr 2022/45/B/ST4/01184 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

1. Ł. Lamch, I. Leszczyńska, D. Długowska, W. Szczęsna-Górniak, P. Batys, E. Jarek, K.A. Wilk, P. Warszyński, *Langmuir* 2025, 41, 8125–8137

Wpływ niewielkiej ilości związków powierzchniowo aktywnych na wybrane właściwości modelowych błon biologicznych.

Aleksandra Szczęś¹, Alicja Sęk¹

¹ *Katedra Zjawisk Międzyfazowych, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie*

aleksandra.szczes@mail.umcs.pl

Błony komórkowe to struktury oddzielające wnętrze komórek eukariotycznych od środowiska zewnętrznego i tym samym chroniące je przed szkodliwym działaniem czynników zewnętrznych. Ponadto, umożliwiają one transport substancji, reakcje na bodźce, jak również biorą udział w katalizie reakcji metabolicznych [1]. Powszechnie znane i wykorzystywane jest zjawisko solubilizacji dwuwarstw lipidowych pod wpływem surfaktantów o stężeniu przewyższającym krytyczne stężenie micelizacji. Natomiast wpływ niewielkich ilości surfaktantów na właściwości błon biologicznych pozostaje kwestią otwartą.

Celem badań było zbadanie możliwości wbudowywania się niewielkich ilości surfaktantów w strukturę modelowych błon biologicznych w postaci monowarstw Langmuira oraz dwuwarstw lipidowych w postaci liposomów. Wybrano surfaktanty zróżnicowane pod względem natury chemicznej: niejonowy, anionowy i kationowy oraz różnej długości łańcucha węglowego, tj. surfaktanty kationowe o 12-, 14- i 16-węglowym łańcuchu alifatycznym. Ponieważ oddziaływania surfaktantu z biomembraną zależą prawdopodobnie od składu lipidowego samej błony, do badań włączono układy modelowe utworzone z lipidów o zróżnicowanym stopniu nasycenia łańcuchów acylowych oraz zawierające cholesterol.

Wykazano, że powszechnie stosowane związki powierzchniowo czynne wykazują zdolność do spontanicznego i trwałego wbudowywania się w strukturę modelowych błon biologicznych. Z tego powodu już niewielki dodatek, znacznie poniżej CMC, zmienia wiele właściwości zarówno modelu jednowarstwowego, jak i modelu dwuwarstwowego biomembran. Zakres obserwowanych zmian zależy od natury surfaktantu, struktury hydrofobowej surfaktantu, jego stężenia oraz składu chemicznego błon [2-4].

1. Eeman, M., Deleu, M. (2010) From biological membranes to biomimetic model membranes. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment*, 14, 719-736.
2. Sęk, A., Perczyk, P., Wydro, P., Gruszecki, W.I., Szczęś, A. (2021) Effect of trace amounts of ionic surfactants on the zeta potential of DPPC liposomes. *Chemistry and Physics of Lipids*. 235, 105059.
3. Sęk, A., Perczyk, P., Szczęś, A., Wydro, P. (2022) The interactions of trace amounts of ionic surfactants with mixed 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPPC)/Cholesterol membranes. *Journal of Molecular Liquids* 353, 118805.
4. Sęk, A., Perczyk, P., Szczęś, A., Wydro, P., Machatschek, R. (2022) Studies on the interactions of tiny amounts of common ionic surfactants with unsaturated phosphocholine lipid model membranes. *Chemistry and Physics of Lipids*. 248, 105236.

Mikrobiologiczne ogniwa paliwowe - w kierunku nowej platformy dla jednoczesnej produkcji prądu elektrycznego i biosurfaktantów

Grzegorz Pasternak, Aleksander de Rosset, Natalia Tyszkiewicz, Bartosz Widera

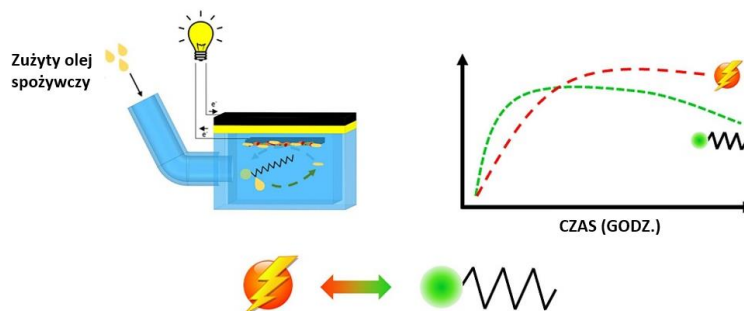
Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych, Laboratorium Mikrobiologicznych Układów Elektrochemicznych

grzegorz.pasternak@pwr.edu.pl

Mikrobiologiczne ogniwo paliwowe (MFC) jest urządzeniem wytwarzającym energię elektryczną przy udziale bakterii. Mikroorganizmy te kolonizują elektrody zastosowane w ogniwach, tworząc zwartą strukturę, tzw. biofilm. Paliwem przekształcanym przez biofilm w ładunek elektryczny mogą być zarówno proste związki organiczne, ścieki komunalne, jak i produkty odpadowe, na przykład pochodzące z przetwórstwa żywności. Urządzenia typu MFC mogą być wykorzystywane do przekształcania odpadów w energię elektryczną, a jak wykazały wyniki badań prowadzonych w Laboratorium Mikrobiologicznych Układów Elektrochemicznych, również do produkcji biosurfaktantów. Takie podejście otwiera nowe możliwości w biosyntezie surfaktantów.

W odróżnieniu od konwencjonalnych metod syntezy, w technologii MFC zamiast tlenu jako akceptora elektronów wykorzystywane są elektrody, co umożliwia kontrolę nad metabolizmem mikroorganizmów wytwarzających biosurfaktanty. Wszystkie trzy procesy – biodegradacja, biosynteza oraz generowanie energii elektrycznej (Rys. 1) – zachodzą jednocześnie w środowisku komory anodowej MFC.

Dotychczasowe wyniki naszych badań jednoznacznie wskazują na bezpośrednią korelację pomiędzy procesem biosyntezy a generowaniem energii elektrycznej w badanym układzie. Wykorzystanie tego zjawiska może umożliwić opracowanie innowacyjnej metody biosyntezy oraz monitorowania jej przebiegu na podstawie pomiaru sygnału elektrycznego. W dłuższej perspektywie rozwój tej metody może przyczynić się do rozwoju nowatorskich, zeroenergetycznych technologii biosyntezy, w których surowiec wykorzystywany do produkcji biosurfaktantów będzie jednocześnie źródłem energii elektrycznej w celu poprawy konkurencyjności biosurfaktantów względem ich konwencjonalnych odpowiedników.



Rys. 1. Schemat zweryfikowanej koncepcji produkcji energii i jednoczesnej biosyntezy surfaktantów z odpadowego oleju rzepakowego.

Podziękowanie: Projekt finansowany z budżetu Narodowego Centrum Nauki, NCN, 2024/53/B/NZ9/04160.

Literatura:

G Pasternak, A de Rosset, P Rutkowski, Energy Conversion and Management 281, 116807, 16, 2023.

Od pospolitego chwastu do zaawansowanych materiałów – skrzyp polny jako źródło porowatych adsorbentów węglowych

Paulina Kot¹, Małgorzata Wiśniewska², Piotr Nowicki¹

¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych,
Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

piotr.nowicki@amu.edu.pl

Węgłe aktywne to adsorbenty węglowe o unikalnych właściwościach fizykochemicznych, m.in. bardzo dużej powierzchni właściwej oraz silnie rozwiniętej strukturze porowatej, złożonej z porów o zróżnicowanym rozmiarze i kształcie. Znajdują one szerokie zastosowanie praktyczne w takich obszarach jak oczyszczanie gazów odlotowych i ścieków przemysłowych, uzdatnianie wody pitnej, rekuperacja rozpuszczalników organicznych, a także adsorpcyjne magazynowanie gazów i energii. W praktyce przemysłowej szczególnym zainteresowaniem cieszą się adsorbenty o precyzyjnie kontrolowanej strukturze porów – wybitnie mikroporowate lub zawierające wyłącznie mezopory. Ich otrzymywanie wymaga jednak stosowania złożonych i kosztownych metod twardego lub miękkiego odwzorowania, opartych na wykorzystaniu szablonów krzemionkowych bądź mieszanin termoutwardzalnych polimerów i surfaktantów. Techniki te wymagają dodatkowego etapu obróbki, jakim jest usuwanie templaty ze struktury adsorbentu, co nie tylko generuje uciążliwe odpady, ale także istotnie podnosi całkowite koszty produkcji.

W odpowiedzi na wskazane wyzwania technologiczne i środowiskowe, celem niniejszej pracy było zbadanie, czy odpadowa biomasa roślinna, bogata w naturalną krzemionkę, może zostać wykorzystana jako odnawialny prekursor do syntezy mezoporowatych adsorbentów węglowych bez konieczności stosowania energochłonnych metod odwzorowania. Jako materiał wyjściowy wykorzystano ziele skrzypu polnego. Adsorbenty wytwarzano na drodze aktywacji chemicznej z użyciem kwasu fosforowego(V), stosując różne stosunki impregnacji biomasy czynnikiem aktywującym oraz warianty obróbki termochemicznej. Dla wybranych próbek zbadano również wpływ sposobu dostarczania energii cieplnej na ich właściwości fizykochemiczne, porównując ogrzewanie konwencjonalne (konwekcyjne) z ogrzewaniem mikrofalowym. Dla otrzymanych adsorbentów przeprowadzono kompleksową charakterystykę właściwości fizykochemicznych, w tym analizę struktury porowatej i powierzchni właściwej. Wykonano również szereg testów adsorpcyjnych, mających na celu ocenę efektywności tych materiałów w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z roztworów wodnych.

Otrzymano serię mezoporowatych węgli aktywnych o kwasowej naturze powierzchni, które charakteryzowały się stosunkowo niewielkim udziałem mikroporów w strukturze porowatej. Stwierdzono, że zastosowanie ogrzewania mikrofalowego wpływa korzystnie na parametry teksturalne węgli, jednak prowadzi również do wzrostu udziału mikroporów. Testy adsorpcyjne wykazały, że węgle aktywne otrzymane w wyniku aktywacji chemicznej ziela skrzypu polnego charakteryzują się dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi, zarówno wobec zanieczyszczeń nieorganicznych (adsorpcja jodu), jak i organicznych (adsorpcja błękitu metylenowego). Najwyższą efektywność adsorpcji jodu odnotowano w przypadku węgli ogrzewanych w sposób konwencjonalny, natomiast najwyższą pojemność sorpcyjną wobec barwnika wykazały materiały ogrzewane w sposób mikrofalowy.

Zdolności sorpcyjne nowo opracowanych modyfikatorów glebowych wobec wody, zanieczyszczeń organicznych i jonów metali ciężkich

Katarzyna Szewczuk-Karpisz¹, Olena Siryk¹, Ganna Yanovska^{1,3}, Olena Goncharuk^{1,3}

¹*Instytut Agrofizyki im. B. Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk,
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin, Polska,*

²*Sumski Uniwersytet Państwowy, ul. Charkivska 116, 40008 Sumy, Ukraina*

³*Instytut Chemii Biokoloidów im. F.D. Ovcharenko Narodowej Akademii Nauk Ukrainy,
42 Vernadskogo Blvd., 03142 Kijów, Ukraina*

k.szewczuk-karpisz@ipan.lublin.pl

Globalne problemy środowiskowe obejmujące zmiany klimatu, utratę bioróżnorodności oraz silne zanieczyszczenie poszczególnych ekosystemów skłaniają do wprowadzania zmian w wielu dziedzinach gospodarki. Coraz częściej kładzie się nacisk na rolnictwo zrównoważone oraz gospodarkę cyrkularną, które pozwalają na znaczne ograniczenie ilości produkowanych odpadów i emitowanych zanieczyszczeń. Gleba, jako ograniczony zasób naturalny i źródło zdrowej żywności, powinna być objęta szczególną ochroną. Niestety, w wielu regionach świata jest ona degradowana, co pogarsza jej właściwości biologiczne, fizyczne i chemiczne, a nawet prowadzi do całkowitej utraty gleb, które mogą być użytkowane rolniczo. Rozwiązaniem tego problemu mogą być hybrydowe hydrożele syntetyzowane z wykorzystaniem substancji przyjaznych środowisku. Materiały te oprócz zwiększenia retencji wody, mogą nadać glebom odporności na zanieczyszczenie oraz poprawić ich strukturę i stabilność [1-3].

W ramach projektów realizowanych w Zakładzie Fizykochemii Materiałów Porowatych Instytutu Agrofizyki Polskiej Akademii Nauk opracowano hydrożele na bazie polisacharydów (m.in. alginianu, gumy guar, chitozanu), wypełnione minerałami ilastymi, hydroksyapatytem lub biowęglem i dodatkowo inkorporowane nanocząstkami metalicznymi. Sieciowanie makrocząsteczek biopolimerów prowadzono przy użyciu metod fizycznych angażujących przede wszystkim dwu- i trójwartościowe jony metali. Nanocząstki srebra otrzymano z wykorzystaniem ekstraktów roślinnych jako środków redukujących. Z kolei biowęgiel sporządzono na drodze pirolizy z różnego rodzaju odpadów rolniczych. Uzyskane materiały charakteryzowano biorąc pod uwagę ich morfologię, rodzaj i zawartość grup funkcyjnych, skład fazowy, zdolności sorpcyjne wobec związków organicznych i nieorganicznych, stopień pęcznienia, zdolność do uwalniania wody, stopień degradacji w glebie i wodzie, itd.

Suspensja „zielonych” nanocząstek srebra charakteryzowała odpowiednio wysoką stabilnością, co pozwoliło na ich równomierną inkorporację do matrycy polimerowej. Nanocząstki te nie wykazywały geno-, ani cytotoksyczności, co czyniło je bezpiecznymi dla organizmów. Kompozyty hydrożelowe zawierające w swojej strukturze montmorylonit, laponit, hydroksyapatyt lub biowęgiel posiadały znacznie lepsze właściwości mechaniczne niż hydrożele bez wypełniacza. Pomimo tego, że ich właściwości sorpcyjne w kilku przypadkach były nieco mniejsze, kompozyty miały zdolność do niwelowania negatywnego wpływu zanieczyszczeń na rośliny.

Podziękowanie: Badania zostały częściowo sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauk (Miniatura 8, 2024/08/X/NZ9/00561), Komisję Europejską (MSCA4Ukraine, ID 1233565) oraz Amerykańską i Polską Akademię Nauk (Projekt LTP, PAN.BFB.S.BWZ.331.022.2023).

1. S. Dybkova et al., J. Mol. Liq. 2024, 415A, 126319
2. O. Goncharuk et al., Int. J. Biol. Macromol. 2024, 178(2), 134703
3. O. Siryk et al., J. Environ. Manage. 2024, 371, 123345

Rozpuszczalność SBA-15 w wodzie

Marek Kosmulski

Politechnika Lubelska

W większości publikacji dotyczących układu SBA-15 - roztwór wodny, np. adsorpcji różnych substancji na SBA-15 z roztworu, pomija się rozpuszczalność, tzn. zakłada się milcząco, że SiO_2 jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie. W rzeczywistości dochodzi do znacznych zmian zarówno w roztworze jak i w morfologii SBA-15. Stężenie krzemu w roztworze nasyconym względem SBA-15 wynosi ok. 100 ppm i w zakresie pH 3-8 jest praktycznie stałe. W roztworze lekko alkalicznym stężenie równowagowe ustala się po czasie krótszym niż doba, zaś w roztworze kwaśnym - dopiero po tygodniu. Oddziaływanie z roztworem o pH 3-9 (pH reguluje się poprzez dodatek małej ilości amoniaku lub kwasu octowego) nie wpływa na objętość porów SBA-15, natomiast objętość mikroporów spada do 1/4 początkowej objętości wskutek oddziaływania z roztworem o pH 8-9. W roztworze słabo alkalicznym spada także powierzchnia właściwa - nawet do połowy początkowej wartości. Ten pozorny paradoks (znaczny spadek powierzchni właściwej przy stałej objętości porów) można wytłumaczyć pękaniem ścianek między sąsiadującymi cylindrycznymi kanałami w strukturze SBA-15. Ścianki te nie roztwarzają się, lecz raczej rozsypują, a powstały z nich materiał gromadzi się w porach. Pory powstałe wskutek łączenia się porów w oryginalnym SBA są znacznie szersze niż oryginalne pory, ale nadal na tyle wąskie, że zachodzi w nich kondensacja kapilarna. Do zniszczenia ścianek dochodzi lokalnie tzn. większość materiału po kontakcie z roztworem zachowuje swoją oryginalną strukturę. Dzięki temu dyfraktogramy w zakresie 2θ rzędu $1-2^\circ$ w materiale oryginalnym i trawionym są praktycznie jednakowe.

1. M.Kalbarczyk, S.Skupiński, D.Kamiński, M.Kosmulski. Solubility of SBA-15 revisited. Journal of Molecular Liquids. 2025, 429, 127674



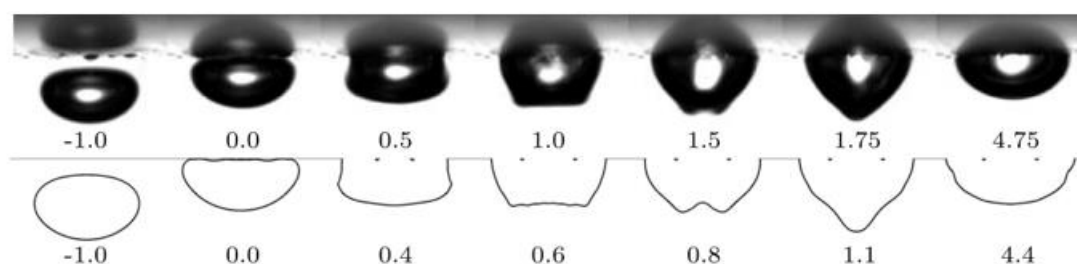
Mechanizm i kinetyka tworzenia kontaktu trójfazowego na powierzchniach hydrofobowych - eksperyment i symulacje

Jan Zawala, Dominik Kosior, Agata Wiertel-Pochopień

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk

jan.zawala@ikifp.edu.pl

Zderzenia pojedynczego pęcherzyka gazu z różnymi powierzchniami międzyfazowymi oraz kinetyka wyciekania i pęknięcia utworzonych ciekłych filmów jest zjawiskiem o kluczowym znaczeniu w procesie formowania pian oraz prawdopodobieństwie powstawania kontaktu trójfazowego (ang. three-phase contact - TPC). Powstawanie TPC na powierzchniach ciał stałych (patrz rys. 1) warunkuje wydajność procesów separacyjnych, głównie flotacji pianowej, u której podstaw leżą zjawiska polegające na zderzeniach pęcherzyków i ziaren mineralnych. Na kinetykę tworzenia TPC wpływają wiele czynników, których dokładny opis jest utrudniony z uwagi na dynamiczne warunki układu. Jednakże wyjaśnienie mechanizmu powstawania TPC w danych warunkach fizykochemicznych pozwala na bezpośrednią korelację wyników badań podstawowych z wynikami rzeczywistego procesu separacji flotacyjnej, jest zatem zagadnieniem niezwykle ważnym z punktu widzenia aplikacyjnego.



Rys. 1. Zderzenie pojedynczego pęcherzyka powietrza (promień 0.74 mm) z hydrofobową powierzchnią ciała stałego, prowadzące do natychmiastowego utworzenia kontaktu trójfazowego (górny rząd zdjęć – eksperyment, dolny rząd zdjęć – obliczenia numeryczne) [1].

Prezentowane badania dotyczą próby wyjaśnienia mechanizmu powstawania TPC na powierzchniach hydrofobowych ciał stałych, biorąc pod uwagę właściwości powierzchni międzyfazowych ciecz/gaz i ciecz/ciało stałe. W przypadku powierzchni płynnych, badano wpływ obecności substancji powierzchniowo-aktywnych na hydrodynamiczne warunki brzegowe indukowane na powierzchni unoszących się pęcherzyków. Pod uwagę wzięto przede wszystkim powstawanie tzw. dynamicznej warstwy adsorpcyjnej, które nie tylko stopniowo zmienia ruchliwość powierzchni ciecz/gaz, warunkując prędkość pęcherzyka, ale również znacząco wpływa na kinetykę powstawania TPC. W przypadku powierzchni stałych zanurzonych w wodzie w badaniach uwzględniana była szorstkość powierzchni, której stopień korelowano z wartością lepkościowego rozproszenia energii podczas zderzeń pęcherzyk-ciało stałe. Dodatkowo, w celu dokładnego zrozumienia obserwowanych zjawisk, wykonano obliczenia numeryczne, w których zaimplementowano modele, pozwalające swobodnie zmieniać ruchliwości powierzchni międzyfazowych tworzących filmy zwilżające. Pozwoliło to na sformułowanie kluczowych wniosków dotyczących wpływu poszczególnych parametrów na kinetykę powstawania TPC na powierzchniach hydrofobowych ciał stałych.

Podziękowanie: Autorzy wyrażają wdzięczność Instytutowi Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN za wsparcie finansowe w ramach subwencji statutowej.

Separacja flotacyjna i przetwórstwo materiałów z recyklingu urządzeń chłodniczych

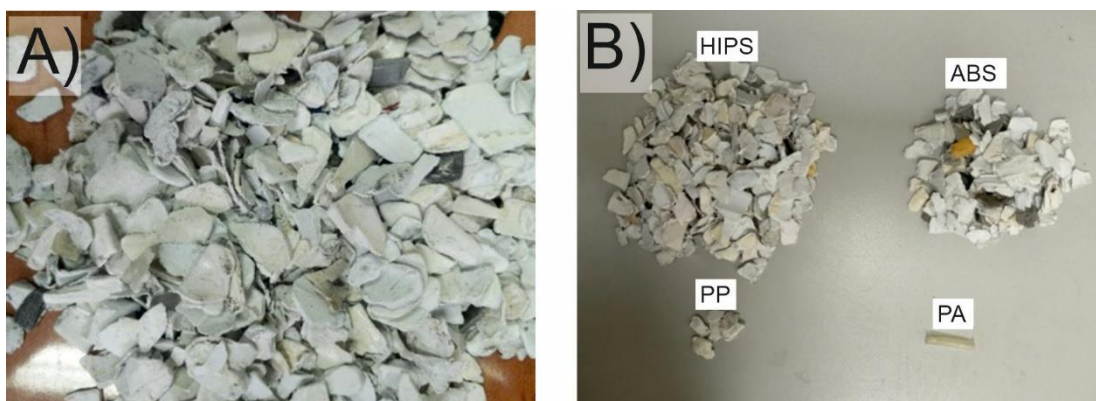
Benita Malinowska^{1,2}, Michał Chodkowski³, Konrad Terpiłowski²

¹Polska Korporacja Recyklingu sp. z o.o., Lublin, Polska

²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Katedra Zjawisk Międzyfazowych, Lublin, Polska

³Politechnika Lubelska, Katedra Technologii i Przetwórstwa Tworzyw Polimerowych, Lublin, Polska

Recykling zużytego sprzętu chłodniczego odgrywa kluczową rolę w gospodarce o obiegu zamkniętym, zwłaszcza ze względu na obecność metali oraz tworzyw sztucznych. Największym wyzwaniem jest efektywna separacja zastosowanych w tych urządzeniach polimerów. W badaniach skupiono się na rozdzieleniu HIPS (ang. High Impact Polystyrene) i ABS (ang. Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) z wykorzystaniem wanny flotacyjnej, wody wodociągowej, NaCl oraz anionowego surfaktantu SLES. Tworzywa w formie płatków zidentyfikowano techniką FTIR, a ich właściwości powierzchniowe określono na podstawie pomiaru kątów zwilżania metodą siedzącej kropli. Dodatkowo zbadano wpływ niejonowych surfaktantów (etoksylogowanych alkoholi) na szybkość sedimentacji zawiesiny węglanu wapnia, która następnie została wykorzystana w procesie flotacji.



Rys. 1. A) Polimery uzyskane po zmieleniu urządzeń chłodniczych, B) Polimery uzyskane po mieleniu urządzeń chłodniczych z podziałem na frakcje stosowane w tych urządzeniach: (PS – polistyren), (ABS - akrylonitryl-butadienstyren), (PP – polipropylen), (PA – poliamid) .

Otrzymane frakcje tworzyw poddano dalszym analizom: gęstości, XRD oraz SEM. Flotacyjnie odzyskany HIPS przetworzono metodą wtrysku (z i bez dodatku barwników), a uzyskane wypraski przebadano pod względem właściwości mechanicznych, reologicznych, powierzchniowych i optycznych. Wykazano, że stopień degradacji (zażółcenie) wpływa istotnie na kolor i właściwości końcowe wyprasek, co potwierdziły wyniki analiz ATR-FTIR, badań mechanicznych i reologicznych.

Podziękowanie: DWD/6/0413/2022

Impregnacja polimerów w kierunku odzysku jonów złota(III)

Grzegorz Wójcik, Zbigniew Hubicki, Karolina Zinkowska.

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii UMCS, Pl. Marii
Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin*

grzegorz.wojcik2@mail.umcs.pl.

Złoto jest metalem, który zaliczamy do grupy metali szlachetnych. Metale szlachetne takie jak złoto, platyna, pallad oraz rod posiadają unikalne cechy, które warunkują ich zastosowanie w wielu urządzeniach elektronicznych. Cena złota związana jest z jego właściwościami, ale również z sytuacją geopolityczną. Od wieków złoto było wykorzystywane do produkcji biżuterii, ale również, jako lokata kapitału. Obecnie w związku z niepewną sytuacją na rynkach finansowych ceny złota osiągają wysokie wartości. Cena jednego grama złota wyniosła w czerwcu 2025 roku 404 zł, podczas gdy w marcu 2024 roku było to 280 zł [1]. Tak wysokie ceny metali szlachetnych a w szczególności złota skłaniają do poszukiwania metod odzysku ze źródeł wtórnych. Do źródeł wtórnych należą odpady elektroniczne, które zawierają mikroilości metali szlachetnych. Jeśli weźmiemy pod uwagę krótki czas użytkowania urządzeń elektronicznych to ilość odpadów będzie wzrastać. Skala produkcji odpadów elektronicznych jest bardzo duża, gdyż w 2022 roku wygenerowano 62 miliona ton odpadów elektronicznych, a prognozuje się ich wzrost do 74,7 miliona ton w 2030 roku. W tych odpadach znajdują się również metale szlachetne jak: złoto, platyna, pallad czy srebro. Odzysk metali szlachetnych ze źródeł wtórnych może być realizowany metodami pirometalurgicznymi lub hydrometalurgicznymi. W metodach hydrometalurgicznych do odzysku jonów metali stosuje się metody strąceniowe, ekstrakcyjne oraz sorpcyjne. W metodach sorpcyjnych używa się anionitów oraz jonitów selektywnych szczególnie dla małych stężeń jonów metali w roztworze. Jednak ekstrakcja wymaga stosowania rozpuszczalników, a niektóre jonity są drogie. Połączenie zalet ekstrakcji i wymiany jonowej jest możliwe poprzez przygotowanie sorbentów impregnowanych. Sorbenty impregnowane stanowią osobną grupę sorbentów a ich właściwości sorpcyjne są potwierdzone wieloma przykładami opisanymi w literaturze. Dotychczas znane sposoby impregnacji polimerów wymagają zastosowania rozpuszczalników organicznych takich jak: chloroform, toluen czy aceton. Prowadzone przez nas badania dowiodły, że można prowadzić proces impregnacji w sposób, który nie wymaga stosowania toksycznych rozpuszczalników. Opracowana przez nas metoda jest innowacyjna i wymaga tylko użycia podwyższonej temperatury, dlatego została nazwana jako ciepła impregnacja - "warm impregnation". W trakcie wykładu będą prezentowane sorbenty impregnowane, które zostały otrzymane nową metodą bez stosowania rozpuszczalników. Do impregnacji zastosowano ekstrahenty zawierające donorowe atomy fosforu i tlenu oraz polimery styrenowo-diwinylbenzenowe. Tak otrzymane sorbenty impregnowane zastosowano do odzysku jonów złota(III) zarówno z roztworów modelowych, jak i otrzymanych po rozтворzeniu zużytych elementów elektronicznych.

1. <https://goldprice.org/> (data dostępu 23.06.2025)

Ekstrakcja micelarna jako metoda pozyskiwania cennych surowców kosmetycznych z produktów ubocznych przemysłu winiarskiegoZofia Hordyjewicz-Baran¹, Tomasz Wasilewski¹⁻², Maciej Zegarski³¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia",
Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle*²*Uniwersytet Radomski im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Chrobrego 7, 26-600 Radom*³*Onlybio.life S.A., Hechlińskiego 4, 85-825 Bydgoszcz*

zofia.hordyjewicz@icso.lukasiewicz.gov.pl

W dzisiejszych czasach przemysł kosmetyczny doświadcza dynamicznego rozwoju, co prowadzi do rosnącego zapotrzebowania na naturalne składniki aktywne pochodzące z ekologicznych źródeł.

Winogrona są jedną z najczęściej produkowanych roślin uprawnych na świecie. W ostatniej dekadzie nastąpił w Polsce znaczny wzrost zainteresowania uprawą winorośli, zakładaniem winnic w celach komercyjnych, jak i enoturystycznych oraz produkcją wina. Uprawa winorośli generuje duże ilości produktów ubocznych, takich jak wyłoki winogronowe. Wykorzystanie wyłoków winogronowych, stanowi obiecujące rozwiązanie umożliwiające pozyskanie cennych surowców kosmetycznych bogatych w związki bioaktywne. Zamiast traktować wyłoki jako odpad, możliwe jest pozyskiwanie z nich w procesie efektywnej ekstrakcji cennych związków bioaktywnych [1].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad możliwością pozyskania bioaktywnych związków z wyłoków winogronowych z zastosowaniem metody ekstrakcji micelarnej. Zaprojektowane roztwory micelarne zostały scharakteryzowane pod kątem wielkości i rozkładu agregatów. Kolejno przeprowadzono badania nad doborem parametrów procesu, a otrzymane ekstrakty poddano analizom jakościowym i ilościowym. Wyniki badań wskazują, że medium ekstrakcyjne zawierające w fazie objętościowej odpowiednie agregaty (micele), zapewniło możliwość efektywnego wymywania cennych kosmetycznie składników z wyłoków winogronowych, w konsekwencji czego otrzymane ekstrakty zawierały wysokie stężenie związków bioaktywnych.

Analiza za pomocą techniki UPLC-MS/MS ujawniła, że ekstrakty są bogate w związki polifenolowe, aminokwasy oraz cukry. Testy antyoksydacyjne, wykonywane metodą UV-VIS, wykazały aktywność przeciwutleniającą otrzymanych ekstraktów.

Otrzymane wyniki badań korzystnie pozycjonują ekstrakty micelarne z wyłoków winogronowych jako źródło bioaktywnych fitochemikaliów do zastosowań kosmetycznych, zapewniając skuteczną i przyjazną dla środowiska alternatywę dla postępowania z pozostałościami powstałymi w procesach produkcji wina.

Podziękowanie: Projekt FENG.02.07-IP-05-0439/23 jest realizowany w ramach działania FENG.02.07 Proof of Concept Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków 2. Priorytetu Programu Fundusze Europejskie dla Nowoczesnej Gospodarki 2021-2027 (FENG).

1. T. Wasilewski, Z. Hordyjewicz-Baran, M. Zarębska, N. Stanek, E. Zajszy-Turko, M. Tomaka, T. Bujak, Z. Nizioł-Łukaszewska, *Molecules* 2022, 27, 2444.



Przeciwnowotworowe formulacje na bazie wyekstrahowanych pigmentów algowych enkapsulowanych w liotropowych ciekłokrystalicznych nanonośnikach

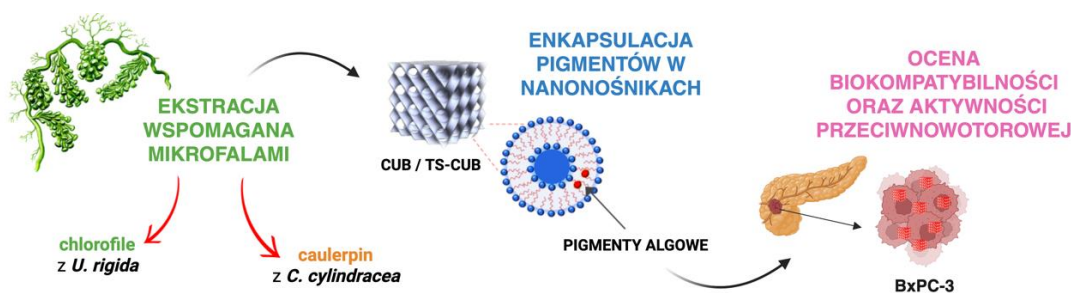
Karolina Krautforst^{1,2}, Sergio Murgia², Urszula Bazylińska¹

¹Laboratorium Nanokoloidów i Układów Dyspersyjnych, Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska. karolina.krautforst@pwr.edu.pl

²Department of Chemical and Geological Sciences, University of Cagliari, s.s. 554 bivio Sestu, I-09042 Monserrato, CA, Włochy

Pokonanie złożonego i zróżnicowanego mikrośrodowiska guza trzustki stanowi istotne wyzwanie dla systemów dostarczania leków, co przyczynia się do jego wyjątkowej złośliwości i oporności na leczenie, czyniąc go jednym z najgroźniejszych nowotworów we współczesnej onkologii [1]. Pigmenty pochodzące z alg morskich wykazują obiecujące właściwości przeciwnowotworowe. Przykładem może być alkaloid bisindolowy – kaulerpin – pozyskiwany z inwazyjnych gatunków *Caulerpa* [2] oraz chlorofile występujące obficie w biomasie *Ulva rigida* [3]. Te zielone pigmenty są szczególnie atrakcyjne w terapii fotodynamicznej ze względu na zdolność do generowania reaktywnych form tlenu (ROS) pod wpływem światła [4]. Jednakże, hydrofobowy charakter i niestabilność w wodnym środowisku komórkowym mogą prowadzić do agregacji lub degradacji wspomnianych biomolekuł, co ogranicza ich potencjał terapeutyczny.

W związku z tym, w pracy tej zaproponowano nowatorskie, „zielone” podejście polegające na izolacji pigmentów z biomasy alg za pomocą ekstrakcji wspomaganą mikrofalami, a następnie ich enkapsulacji w odpowiednich liotropowych ciekłokrystalicznych nanocząstkach – tzw. kubosomach – w celu zwiększenia ich stabilności, biodostępności i efektywnego dostarczania do komórek raka trzustki. Omówione zostaną zalety nowych, zoptymalizowanych kubosomów (TS-CUB) o zwiększonej biokompatybilności [5], w porównaniu do standardowych kubosomów opartych na kopolimerach z grupy Pluronic (CUB), przy wykorzystaniu metod analizy ich właściwości fizykochemicznych, takich jak SAXS, cryo-TEM, DLS oraz ELS. Poprzez eksperymenty *in vitro* na linii komórkowej raka trzustki (BxPC-3), obejmujące testy cytotoksyczności (MTT), fotocytotoksyczności, analizę wychwytu komórkowego oraz ocenę morfologii komórek przy użyciu różnych technik bioobrazowania, potwierdzony zostanie wzrost biokompatybilności oraz aktywności przeciwnowotworowej dwóch skutecznych nanosystemów opartych na TS-CUB, zawierających różne pigmenty algowe. Nasze badania udowodnią, iż zrównoważone nanoplatformy koloidalne oferują potencjał zarówno w nanomedycynie, jak i w efektywnym wykorzystaniu biomasy morskiej.



Rys. 1. Schemat przedstawianej pracy

Podziękowanie: Projekt finansowany z grantu NCN SONATA BIS 13 (nr ref.: 2023/50/E/ST4/00603): *Projektowanie i mikroprzepływowa synteza nanonośników hybrydowych stabilizowanych przez nowe surfaktanty cukrowe jako potencjalnej platformy przeciwnowotworowej o zielonej naturze.*

- [1] Liu et al. *Theranostics*. 2022, 12(3), 1030.
- [2] Mehra et al. *Molecular Biology Reports*. 2019, 46 (3), 3545–3555.
- [3] Martins et al. *Separation and Purification Technology*. 2021, 255, 117723.
- [4] Rizzi et al. *Materials Science and Engineering C*. 2021, 119, 111593.
- [5] Fornasier et al. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2025, 677, 842–852.

Aktywność powierzchniowa biosurfaktantów lipopeptydowych wytwarzanych przez *Pseudomonas fluorescens*

Mateusz Kruszelnicki¹, Martyna Romanowska¹, Krzysztof Jan Legawiec¹,
Tomasz Janek², Izabela Polowczyk¹

¹Politechnika Wrocławska, Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów
Polimerowych i Węglowych, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

²Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii
Żywności, Norwida 25, 50-375 Wrocław

mateusz.kruszelnicki@pwr.edu.pl

Biosurfaktanty produkowane przez mikroorganizmy stanowią najbardziej obiecującą grupę związków, oferujących zrównoważoną alternatywę dla surfaktantów pochodzenia petrochemicznego. Dzięki swoim zróżnicowanym właściwościom fizykochemicznym, wzbudzają rosnące zainteresowanie m.in. w przeróbce surowców mineralnych, szczególnie w procesach flotacji, gdzie mogą pełnić rolę bio-spieniaczy, bio-depresantów lub bio-kolektorów.

W niniejszej pracy dokonano oceny zdolności biosurfaktantów lipopeptydowych: amfizyny i wiskozynamidu, produkowanych odpowiednio przez szczepy *Pseudomonas fluorescens* DSS73 i DR54, do modyfikacji właściwości granicy faz gaz-ciecz. W ramach przeprowadzonych badań wyznaczono równowagowe oraz dynamiczne napięcia powierzchniowe roztworów oczyszczonych biosurfaktantów. Określono również ich wpływ na dynamikę ruchu pojedynczych pęcherzyków gazu oraz scharakteryzowano zdolność pianotwórczą roztworów oraz stabilność powstającej piany.

Badania napięcia powierzchniowego wykazały, że oba biosurfaktanty skutecznie obniżają napięcie powierzchniowe wody do wartości poniżej 30 mN/m, przy czym amfizyna osiąga ten efekt przy niższym stężeniu ($CMC = 6,6 \text{ mg/dm}^3$) niż wiskozynamid ($CMC = 22 \text{ mg/dm}^3$), co potwierdza jej wyższą aktywność powierzchniową w warunkach równowagowych. Mimo to, w warunkach dynamicznych, wiskozynamid szybciej osiąga niższe wartości napięcia powierzchniowego, co może świadczyć o bardziej efektywnej adsorpcji na granicy faz. Obecność biosurfaktantów w cieczy wpływała również na właściwości ruchu pęcherzyków gazu — ich prędkość terminalna ulegała znacznemu obniżeniu wraz ze wzrostem stężenia, szczególnie wyraźnie w przypadku amfizyny. W zakresie właściwości pianotwórczych, oba związki wykazały zdolność do tworzenia stabilnej piany, przy czym wiskozynamid cechował się wyraźnie wyższą efektywnością już od stężeń równych CMC.

Przeprowadzone badania stanowią kompleksowe podejście do zrozumienia procesów adsorpcji nowych biosurfaktantów lipopeptydowych na granicy faz powietrze-ciecz. Ich zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego, wpływania na zachowanie pęcherzyków oraz stabilizowania piany wskazuje na duży potencjał aplikacyjny jako naturalnych, zrównoważonych zamienników dla surfaktantów syntetycznych w zastosowaniach przemysłowych.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu OPUS 24 nr 2022/47/B/ST8/03392.

**Potencjalne medyczne zastosowania brzozytu otrzymanego
z wykorzystaniem materiałów odpadowych.**Katarzyna Gdula¹, Anna Michalicha², Anna Belcarz-Romaniuk² Aleksandra Szczęś¹¹ Katedra Zjawisk Międyfazowych, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie² Katedra i Zakład Biochemii i Biotechnologii, Wydział Farmaceutyczny,
Uniwersytet Medyczny w Lublinie

katarzyna.gdula@mail.umcs.pl

Fosforany wapnia są szeroko rozpowszechnione w przemyśle, m. in.: w medycynie, stomatologii, a także w ochronie środowiska [1]. Na szczególną uwagę zasługuje ich rola w medycynie, gdzie, ze względu na swoje właściwości, wykorzystywane są do wspomagania regeneracji kości, systemach dostarczania leków i stomatologii [2,3]. Często praktyką podczas syntezy fosforanów wapnia jest wykorzystywanie jako źródło jonów wapnia naturalnych surowców, takich jak: skorupki jaj, muszle, łuski ryb, kości zwierząt. Zmieniając warunki syntezy lub stosując określone substancje wspomagające (np. jony metali, surfaktanty) można otrzymać materiały o specyficznej morfologii i właściwościach [1].

Celem badań była synteza brzozytu i analiza jego właściwości biologicznych. Do otrzymania brzozytu wykorzystano bogaty w jony wapnia syntetyczny roztwór ścieków przemysłowych pochodzących z metody Solvaya o składzie: 1,1M CaCl₂ i 0,95M NaCl. Na etapie syntezy przeprowadzono również substytucję wybranymi jonami metali w ilości 5% molowych (Cu²⁺, Zn²⁺, Ag²⁺, Sr²⁺). Wyniki testów biologicznych wykazały, że brzozyt podstawiony jonami Cu²⁺ i Ag²⁺ wykazuje silną aktywność przeciwbakteryjną wobec bakterii z rodzaju *Staphylococcus aureus* i *Staphylococcus epidermidis*. Na podstawie analizy cytokompatybilności i cytotoksyczności *in vitro* dla komórek osteoblastów i fibroblastów udowodniono, że materiały z dodatkiem jonów Zn²⁺, Ag²⁺, Sr²⁺ były bezpieczne dla wszystkich linii komórkowych, jedynie materiał zawierający jony Cu²⁺ działał toksycznie na komórki.

1. Kawsar, M., Hossain, M. S., Alam, M. K., Bahadur, N. M., Shaikh, M. A. A., & Ahmed, S. (2024). Synthesis of pure and doped nano calcium phosphates using different conventional methods for biomedical applications: A review. *Journal of Materials Chemistry B*.
2. Chen, X., Li, H., Ma, Y., & Jiang, Y. (2023). Calcium phosphate-based nanomaterials: preparation, multifunction, and application for bone tissue engineering. *Molecules*, 28(12), 4790.
3. Sauro, S., Spagnuolo, G., Del Giudice, C., Neto, D. M. A., Fehine, P. B., Chen, X., ... & Feitosa, V. P. (2023). Chemical, structural and cytotoxicity characterisation of experimental fluoride-doped calcium phosphates as promising remineralising materials for dental applications. *Dental materials*, 39(4), 391-401.

Właściwości i zastosowanie węgla aktywnych otrzymanych z peletowanych łusek słonecznika

Robert Wolski, Martyna Rebilas, Robert Pietrzak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

Przemysł farmaceutyczny, kosmetyczny, tekstylny czy też papierniczy wytwarza duże ilości różnego rodzaju związków organicznych. Wiele z tych substancji nie ulega biodegradacji co powoduje trwałe zanieczyszczenia. Związki te przedostając się do środowiska stanowią poważne zagrożenie dla organizmów żywych. Dlatego też związki te powinny być zostać usunięte lub zneutralizowane [1].

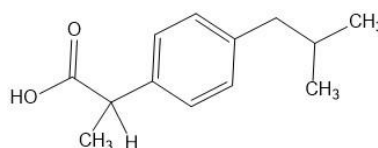
Jedną z metod umożliwiających rozwiązanie tego problemu jest zastosowanie sorbentów węglowych, wytwarzanych z materiałów odpadowych, które są zdolne do efektywnego adsorbowania cząsteczek z fazy ciekłej [2].

Łupiny słonecznika są materiałem odpadowym otrzymywanym w trakcie pozyskiwania ziaren słonecznika. Najczęstsze wykorzystanie tego materiału obejmuje produkcję pasz oraz peletu opałowego. Łupiny słonecznika mogą stanowić więc łatwo dostępny oraz tani surowiec, spełniając przy tym warunki dobrego prekursora do otrzymywania węgla aktywnych.

Celem pracy było otrzymanie adsorbentów węglowych z peletu otrzymanego z łupin słonecznika. Dokonano oceny zdolności sorpcyjnych wobec roztworów wodnych ibuprofenu.

Prekursor poddano aktywacji chemicznej w temperaturze 800°C. Przed aktywacją rozdrobniony prekursor zaimpregnowano węglanem potasu w stosunku prekursor : czynnik aktywujący 1:1 oraz 1:2. Proces prowadzono w piecu rurowym, w atmosferze azotu, którego przepływ wynosił 330 ml/min. Zaimpregnowany prekursor ogrzewano od temperatury pokojowej do końcowej temperatury z szybkością 10°C/min. Po osiągnięciu temperatury końcowej próbki termostatowano przez 60 minut, a następnie chłodzono w przepływie azotu.

Dla tak otrzymanych węgla aktywnych oznaczono pH ich wyciągów wodnych, zawartość powierzchniowych grup tlenowych o charakterze kwasowym i zasadowym oraz wyznaczono powierzchnię właściwą metodą BET. Dokonano również oceny zdolności sorpcyjnych otrzymanych adsorbentów wobec roztworów wodnych ibuprofenu (Fig 1). Pomiary wykonano za pomocą chromatografu cieczowego Waters 2890 wyposażonego w dwuwiązkowy detektor UV-VIS.



Rys. 1. Podpis pod rysunkiem: Times New Roman 10, Tekst wypośrodkowany. Interlinia pojedyncza, odstępy przed 0 pkt., po 3 pkt.

Przeprowadzone badania pokazały, że pelet z łupin słonecznika może stanowić tani i łatwo dostępny prekursor do pozyskiwania węgla aktywnych. Aktywacja chemiczna, za pomocą węglanu potasu, prekursora pozwala na otrzymanie węgla aktywnych o bardzo dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej oraz znakomitych właściwościach sorpcyjnych.

[1] S. Jones, N. Richardson, M. Bennett, S.R. Hoon, *Sci. Total Environ.* 502 (2015) 385.

[2] A. Bazan-Wozniak, P. Nowicki, R. Wolski, R. Pietrzak, *Materials* 14(12) (2021) 3192.

Wytwarzanie biowęgla aktywnych na drodze aktywacji fizycznej i chemicznej odpadowych materiałów roślinnych oraz ich zastosowanie do adsorpcji substancji organicznych i nieorganicznych

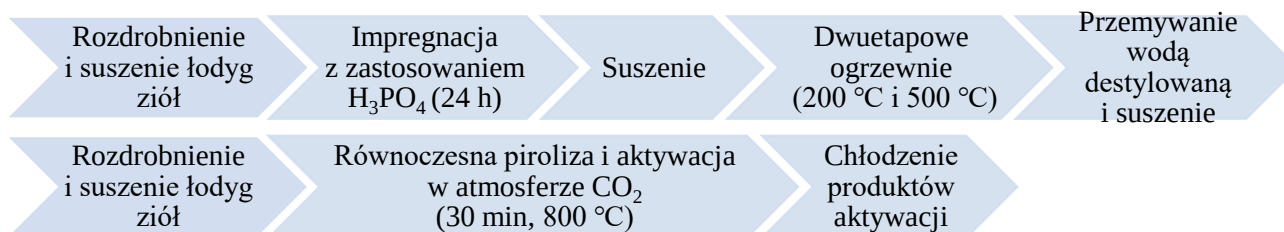
Marlena Groszek^{1*}, Małgorzata Wiśniewska¹, Piotr Nowicki²

¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin,

²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

marlena.geca@mail.umcs.pl

W dobie rosnącej świadomości ekologicznej i potrzeby zagospodarowania odpadowej biomasy roślinnej, coraz większe znaczenie zyskuje produkcja biowęgla aktywnych jako materiałów przyjaznych środowisku i efektywnych sorbentów [1]. W związku z tym zaproponowano proces wytwarzania biowęgla aktywnych z łądy mięty, melisy, szalwii i pokrzywy, stanowiących odpad przemysłu zielarskiego, a następnie ich wykorzystanie w roli adsorbentów zanieczyszczeń z fazy ciekłej. Prekursory roślinne poddano aktywacji chemicznej (z użyciem H_3PO_4) oraz fizycznej (z wykorzystaniem CO_2) (rys. 1), a następnie scharakteryzowano pod względem struktury porowatej, składu chemicznego oraz właściwości kwasowo-zasadowych i morfologii powierzchni.



Rys. 1. Schemat procedury aktywacji chemicznej (górny) oraz fizycznej (dolny).

Otrzymane biowęgla aktywne charakteryzują się zróżnicowanymi właściwościami teksturalnymi (m. in. wielkością powierzchni właściwej, zawartością mikroporów, średnim rozmiarem porów) oraz powierzchniowymi (rodzajem i stężeniem grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym). Wskazuje to na ich wyraźną zależność od zastosowanego wariantu aktywacji. W kolejnym etapie przeprowadzono testy adsorpcyjne dla wybranych zanieczyszczeń organicznych (polimerów jonowych - poli(kwasu akrylowego) i polietylenoiminy) oraz nieorganicznych (jonów metali ciężkich - $Cd(II)$ i $As(V)$) z wodnych roztworów jednoskładnikowych i dwuskładnikowych. Uzyskane wyniki potwierdziły wysoką skuteczność wytworzonych materiałów węglowych w usuwaniu wymienionych wyżej substancji, zwłaszcza w przypadku próbek aktywowanych chemicznie [2]. Wskazuje to na ich duży potencjał aplikacyjny w procesach oczyszczania ścieków. Dodatkowo oceniono wpływ zastosowanych adsorbatów na właściwości elektrokinetyczne i stabilność cząstek biowęgla aktywnych, co pozwoliło określić mechanizmy rządzące procesem separacji niepożądanych substancji z fazy wodnej.

Zaprezentowane badania potwierdzają możliwość wykorzystania odpadów roślinnych do produkcji wysokowydajnych biosorbentów, stanowiąc jednocześnie element gospodarki o obiegu zamkniętym oraz alternatywę dla konwencjonalnych metod uzdatniania wody.

1. M. Gęca, M. Wiśniewska, P. Nowicki, Adv. Colloid Interface Sci. 2022, 302, 102687.

2. M. Gęca, M. Wiśniewska, P. Nowicki, Molecules, 2022, 27, 7557.

Synteza aminowanych nanokryształów celulozy i ich zastosowanie w procesach separacji drobnych cząstek mineralnych

Krzysztof Jan Legawiec, Mateusz Kruszelnicki, Izabela Polowczyk

*Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych, Politechnika
Wrocławska, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

krzysztof.legawiec@pwr.edu.pl.

Procesy separacyjne, takie jak flokulacja i flotacja, odgrywają istotną rolę w technologiach przemysłowych, szczególnie tam, gdzie zachodzi konieczność rozdzielenia cząstek stałych rozproszonych w cieczy. Kluczowym czynnikiem warunkującym efektywność tych procesów jest modyfikacja właściwości granic międzyfazowych, która realizowana zwykle poprzez wprowadzenie do mieszaniny odpowiednich substancji. Tradycyjnie stosowane są w tym celu m.in. związki syntetyczne pochodzenia naftowego, jednak rosnące zainteresowanie rozwiązaniami przyjaznymi dla środowiska skłania do poszukiwania alternatyw opartych na bioproduktach, w tym na biomasie.

W niniejszej pracy zaprezentowano metodę syntezy aminowanych nanokryształów celulozy (ANC) oraz ocenę ich skuteczności jako środków wspomagających separację drobnych cząstek mineralnych (kwarcu i pirytu) w procesach flokulacji i flotacji.

ANC otrzymano dwuetapową metodą, obejmującą początkowe utlenienie włókien celulozy do celulozy 2,3-dialdehydowej (DAC). Aby precyzyjnie kontrolować stopień utlenienia DAC opracowano matematyczny model reakcji w oparciu o centralny plan kompozycyjny. Następnie uzyskaną DAC o zawartości aldehydów wynoszącej 1,5; 3,0 oraz 4,5 mmol·g⁻¹ poddawano redukcyjnemu aminowaniu etylo-, n-butylo- oraz n-heksyloaminą w obecności 2-pikolinoboranu.

Otrzymane materiały charakteryzowały się zróżnicowaną hydrofobowością, zależną od rodzaju zastosowanej aminy i stopnia podstawienia. Kąt zwilżania powierzchni ANC mieścił się w zakresie od 50° do 100°. Materiały te wykorzystano do szczegółowego zbadania wpływu ich stężenia, stopnia podstawienia oraz długości łańcucha węglowego aminy alifatycznej na efektywność procesów separacyjnych.

Przeprowadzone badania wykazały, że odpowiednio dobrane parametry modyfikacji ANC pozwalają na istotne zwiększenie skuteczności flokulacji i flotacji drobnych cząstek kwarcu i pirytu, co przełożyło się na wzrost ich uzysku odpowiednio o 45 i 70 punktów procentowych, w porównaniu do procesów prowadzonych bez zastosowania ANC. Stwierdzono ponadto, że zastosowanie nanokryształów o większym stopniu podstawienia sprzyja wzmacnianiu oddziaływań przyciągających pomiędzy cząstkami, co stanowi kluczowy mechanizm poprawy efektywności separacji.

Proponowana metoda stanowi krok w kierunku zastąpienia konwencjonalnych reagentów flotacyjnych związkami pochodzenia odnawialnego, co w przyszłości może przyczynić się do ograniczenia negatywnego wpływu procesów technologicznych na środowisko.

Nowe pH-czułe surfaktanty wieloładunkowe – synteza i aktywność powierzchniowa na granicy faz powietrze/roztwór

Daria Długowska^a, Łukasz Lamch^a, Kazimiera A. Wilk^a, Piotr Warszzyński^b

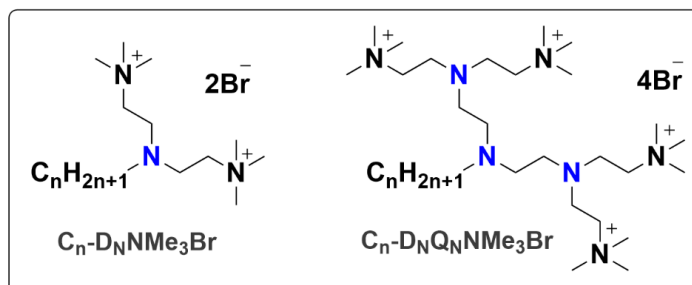
^aKatedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska,

^bInstytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, Polska Akademia Nauk, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska.

daria.dlugowska@pwr.edu.pl

Surfaktanty wieloładunkowe (inaczej wielofunkcyjne) obejmują struktury o zróżnicowanej architekturze (liniowe, gemini, dwufunkcyjne (dicephalic), polimeryczne). Posiadają one racjonalne właściwości fizykochemiczne i zadaną funkcjonalność. Znajdują zastosowania w nowoczesnych gałęziach przemysłu, np. w inżynierii nanostruktur i strukturyzacji powierzchni do celów terapeutycznych, separacyjnych czy analitycznych oraz jako chemikalia wysokoprzetworzone (ang. *fine and specialty chemicals*) [1].

Celem niniejszych badań było określenie zachowania na granicy faz powietrze/roztwór nowych, wieloładunkowych surfaktantów kationowych typu dicephalic, czyli posiadających pojedynczy łańcuch hydrofobowy i dwa (tj., dibromki 2,2'-(alkilodimino)bis(*N,N,N*-trimetyloetanoamoniowe; C_n -D_NNMe₃Br) lub cztery (tj., tetrabromki *N,N,N*-bis(2-(*N,N,N*-bis(2-amoniometylo)amino)etylo)alkilodimino; C_n -D_NQ_NNMe₃Br) ugrupowania hydrofobowe typu czwartorzędowej soli amoniowej. (Rys. 1) Synteza związków oparta była o schemat: (i) alkilowanie dietanoloaminy bromkiem alkilowym i (ii) wymianę ugrupowań OH na Br oraz (iii) czwartorzędowanie $N(CH_3)_3$ – dla pochodnych C_n -D_NQ_NNMe₃Br powtórzono etapy (i) i (ii) w sekwencji modularnej. Struktury produktów określono za pomocą technik ¹H NMR i ¹³C NMR, ESI-MS oraz analizy elementarnej. Izotermy napięcia powierzchniowego zmierzono metodą wiszącej kropli dla wodnych roztworów surfaktantów, także w warunkach stałego pH (3 lub 11) oraz stałej (0.1 M NaBr) i zmiennej siły jonowej. Wyniki zostały dopasowane do zmodyfikowanego modelu kwazidwuwymiarowego elektrolitu (mSTDE) dla adsorpcji surfaktantu jonowego [2]. Wartości CMC wszystkich uzyskanych surfaktantów stosują się do zależności Stauffa-Klevensa, przy czym aktywność powierzchniowa C_n -D_NQ_NNMe₃Br jest mniejsza w porównaniu do C_n -D_NNMe₃Br. Wpływ dodatku soli nieorganicznej (NaBr) lub ustalenia pH na aktywność powierzchniową jest zróżnicowany ze względu na ekranowanie ładunku i protonowanie/deprotonowanie trzeciorzędowych ugrupowań aminowych.



Rys. 1. Struktury badanych surfaktantów ($n = 12, 14$ lub 16).

Podziękowanie: Prace zostały sfinansowane ze środków grantu NCN nr 2022/45/B/ST4/01184 (OPUS 23).

1. Ł. Lamch, W. Szczęsna, S. J. Balicki, M. Bartman, L. Szyk-Warszyński, P. Warszzyński, K. A. Wilk, *Molecules* 2023, 28, 5806

2. Ł. Lamch, I. Leszczyńska, D. Długowska, W. Szczęsna - Górniak, P. Batys, E. Jarek, K. A. Wilk, P. Warszzyński, *Langmuir* 2025, 41, 8125–8137.

Interakcje egzopolisacharydów bakterii brodawkowych z nanoplastikiem: wpływ na adsorpcję jonów miedzi(II)

Katarzyna Grygorczuk-Płaneta¹, Iwona Komanińska², Katarzyna Szewczuk-Karpisz¹

¹Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk,
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Biologii i Biotechnologii,
Katedra Genetyki i Mikrobiologii, Ul. Akademicka 1, 20-033 Lublin

k.grygorczuk-planeta@ipan.lublin.pl

W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie wpływem zanieczyszczeń nowej generacji, takich jak nanoplastik, na mobilność i dostępność metali ciężkich w środowisku [1]. Celem niniejszego badania było określenie zdolności adsorpcyjnych nanocząstek polistyrenu o standaryzowanej średnicy równej 100 nm wobec jonów miedzi(II) oraz zbadanie wpływu egzopolisacharydów (EPS) syntetyzowanych przez bakterie brodawkowe *Rhizobium leguminosarum* bv. *trifolii* i *Sinorhizobium meliloti* na zjawisko adsorpcji jonów metalu na powierzchni nanocząstek plastiku.

W pierwszym etapie wykonano charakterystykę sorpcji Cu(II) na nanocząstkach polistyrenu poprzez wyznaczenie izoterm, kinetyki oraz zależności wielkości od pH układu. Maksymalna pojemność sorpcyjna, określona dla stężenia początkowego (C_0) jonów miedzi(II) równego 100 mg/L, wynosiła 14,28 mg/g. Równowagę sorpcyjną osiągnięto po 120 minutach, z ilością zaadsorbowanej miedzi równą 13,14 mg/g. Wzrost pH spowodował istotny wzrost adsorpcji. Wielkość adsorpcji zmieniła się z 14,17 mg/g w pH 4 do wartości 81,71 mg/g w pH 7. W kolejnym etapie zbadano wpływ obecności EPS ($C_0 = 100$ mg/L) na adsorpcję jonów Cu(II) w obecności nanoplastiku. Dodatek EPS syntetyzowanego przez *Rhizobium leguminosarum* zwiększył adsorpcję do 48,34 mg/g, natomiast EPS *Sinorhizobium meliloti* – do 15,9 mg/g. Oznacza to, że egzopolisacharydy bakterii brodawkowych mogą modulować oddziaływania jonów metali z powierzchnią nanocząstek, prawdopodobnie poprzez tworzenie kompleksów lub modyfikację właściwości powierzchniowych nanoplastiku.

Uzyskane wyniki mogą mieć istotne znaczenie w ocenie ryzyka środowiskowego związanego z obecnością nanoplastiku w wodach i glebach. Dodatkowo mogą być pomocne w projektowaniu strategii remediacji gleb zanieczyszczonych metalami i tworzywami sztucznymi.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (2023/07/X/NZ9/01016).

1. Y. Huang, F. Dang, Y. Wang, Chemical reactivity of weathered nanoplastics and their interactions with heavy metals, Environ. Sci. Nano. 2025, 12, 219-231.



Charakterystyka ekstraktów micelarnych otrzymanych z wyłoków winogronowych

Katarzyna Malorna¹, Ewa Dresler¹, Ewa Sabura¹, Sławomir Napiórkowski¹, Maciej Zegarski²,
Tomasz Wasilewski^{1,3}, Zofia Hordyjewicz-Baran^{*1}

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia",
Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle*

²*Onlybio.life S.A., Hechlińskiego 4, 85-825 Bydgoszcz*

³*Uniwersytet Radomski im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Chrobrego 7, 26-600 Radom*
zofia.hordyjewicz@icso.lukasiewicz.gov.pl

Wzrost zainteresowania konsumentów produktami naturalnymi przyczynia się do intensyfikacji badań oraz coraz szerszego zastosowania ekstraktów roślinnych jako źródła bioaktywnych składników w branży kosmetycznej. Podejmowane prace skupiają się na wykazaniu możliwości wyizolowania z materiału roślinnego jak największej ilości cennych substancji bioaktywnych. Ponadto szczególną uwagę zwraca się na wytwarzanie ekstraktów bezpiecznych – wolnych od szkodliwych zanieczyszczeń, w tym niepożądanych pestycydów.

Wyłoki z winogron, generowane jako produkt uboczny w przemyśle winiarskim, stanowią bogate i przystępne cenowo źródło wartościowych związków bioaktywnych. Wśród różnych technik ekstrakcji szczególnie efektywne okazują się roztwory micelarne zawierające związki powierzchniowo czynne, które znacząco poprawiają efektywność ekstrakcji i solubilizacji hydrofobowych substancji bioaktywnych [1].

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań dotyczących możliwości zastosowania ekstrakcji micelarnej w procesie pozyskiwania surowców kosmetycznych z wyłoków winogronowych. Głównym celem podjętych badań była charakterystyka wybranego ekstraktu, otrzymanego w optymalnych warunkach procesu ekstrakcji, w szczególności pod kątem oceny zawartości związków polifenolowych oraz właściwości przeciwutleniających. Ponadto przeprowadzono oznaczenie pozostałości wybranych pestycydów w wyłokach winogronowych z zastosowaniem powszechnie stosowanej metody QuEChERS.

Efektywność procesu ekstrakcji oceniono na podstawie ilościowego oznaczenia wybranych związków fenolowych, całkowitej zawartości fenoli oraz aktywności przeciwutleniającej. Uzyskane wyniki potwierdziły, że ekstrakty te stanowią bogate źródło cennych składników bioaktywnych, które, zgodnie z literaturą, mogą korzystnie wpływać na kondycję skóry. Ponadto stwierdzono, że zawartość pestycydów w badanym materiale nie przekraczała granicy oznaczalności (0,01 mg/kg LOQ), co wskazuje na bezpieczeństwo pozyskanych wyłoków po kątem obecności tych szkodliwych zanieczyszczeń.

Podziękowanie: Projekt FENG.02.07-IP-05-0439/23 jest realizowany w ramach działania FENG.02.07 Proof of Concept Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków 2. Priorytetu Programu Fundusze Europejskie dla Nowoczesnej Gospodarki 2021-2027 (FENG).

1. T. Wasilewski, Z. Hordyjewicz-Baran, M. Zarębska, N. Stanek, E. Zajszy-Turko, M. Tomaka, T. Bujak, Z. Nizioł-Łukaszewska, *Molecules* 2022, 27, 2444.

Właściwości powierzchniowe kationowych surfaktantów wielofunkcyjnych z trzeciorzędowym łącznikiem amidowym

Łukasz Lamch¹, Lucyna Hołysz², Kazimiera A. Wilk¹

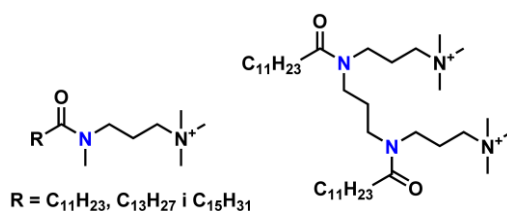
¹ Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, lukasz.lamch@pwr.edu.pl

² Katedra Zjawisk Międzyfazowych, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin

Surfaktanty to jedna z głównych grup substancji chemicznych o fundamentalnym znaczeniu w przemyśle kosmetycznym, środków myjących, petrochemicznym i farmaceutycznym, a także sektorach nowoczesnych technologii, włączając Fine Chemicals i produkty specjalistyczne. Właściwości fizykochemiczne współczesnych surfaktantów, określanymi jako związki wielofunkcyjne lub „szyte na miarę”, mogą być kontrolowane poprzez wprowadzenie dodatkowych ugrupowań hydrofilowych i/lub hydrofobowych, a także odpowiednich łączników pomiędzy tymi fragmentami, często o charakterze reaktywnym, labilnym lub pH-czułym [1-3].

Celem badań było określenie aktywności powierzchniowej oraz zdolności zwilżające nowo zsyntezowanych surfaktantów kationowych z trzeciorzędowym łącznikiem amidowym (Rys.1) zarówno o strukturze liniowej: bromków [(3-alkanoilometyloamino)propylo] trimetyloamoniowych (C_nBr , $n = 12, 14$ lub 16 ; [4]), jak i gemini - dibromku dimetylo {3-[N-(3-{N-[3-(dimetyloamoniopropylo]dodecylamido}propylo)dodecylamido}propylo]} amoniowego ($2xC_{12}BrG_3$; [5]). Związki te zostały zaprojektowane w opraciu o wykorzystanie unikalnych właściwości trzeciorzędowego łącznika amidowego, który osłabia zdolność do tworzenia wiązań wodorowych w obrębie tego fragmentu cząsteczki surfaktantu [3]. Wyznaczono izotermę napięcia powierzchniowego i izotermę kąta zwilżania na powierzchni szkła wodnych roztworów badanych surfaktantów w funkcji stężenia w temperaturze 22°C. Pomiary napięcia powierzchniowego wykonano metodą „wiszącej kropli” za pomocą tensjometru optycznego (Sigma 700 (KSV)), natomiast kąty zwilżania zmierzono metodą osadzonej kropli za pomocą aparatu do pomiarów kątów zwilżania firmy GBX.

Badane surfaktanty o strukturze liniowej wykazują niższe wartości krytycznego stężenia micelizacji (CMC) w porównaniu do analogicznych bromków trimetyloalkiloamonowych, co może być związane z ich poprawioną, dzięki zastosowaniu trzeciorzędowego łącznika amidowego, rozpuszczalnością w wodzie. Związek o strukturze gemini charakteryzuje się dwoma rzędami niższą wartością CMC. Stwierdzono obecność maksimum wartości kątów zwilżania roztworów w pobliżu wartości CMC odpowiednich surfaktantów.



Rys. 1. Struktury badanych surfaktantów.

Podziękowanie: Prace zostały sfinansowane ze środków grantu NCN nr 2022/45/B/ST4/01184 (OPUS 23).

1. Ł. Lamch, W. Szczęsna, S. J. Balicki, M. Bartman, L. Szyk-Warszyńska, P. Warszyński, *Molecules* 2023, 28, 5806.
2. Ł. Lamch, I. Leszczyńska, D. Długowska, W. Szczęsna - Górniak, P. Batys, E. Jarek, K. A. Wilk, P. Warszyński, *Langmuir* 2025, 41, 8125–8137.
3. Ł. Lamch, K. Witek, E. Jarek, E. Obłąk, P. Warszyński, K. A. Wilk, *J. Colloid Interface Sci.* 2020, 558, 220-229.
4. N. Kula, Ł. Lamch, B. Futoma-Kołoch, K. A. Wilk, E. Obłąk, *Sci. Reports* 2022, 12, 21799.
5. E. Mazurkiewicz, Ł. Lamch, K. A. Wilk, E. Obłąk, *Sci. Reports* 2022, 14, 14110.

Poprawa pianotwórczości i stabilności piany poprzez dodatek kwasu stearynowego do roztworu kokoiloizetionianu sodowego i innych połączeń surfaktantowych

Olga Traczyk-Truba^{1,2}, Marta Marzec¹, Izabela Nowak¹

¹ *Uniwersytet Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej;
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska;*

² *Warsaw Labs Sp. z o.o., Aleja Szucha 5, 00-580 Warszawa, Polska*

nowakiza@amu.edu.pl

Kokoiloizetionian sodowy (SCI) jest używany w przemyśle kosmetycznym do tworzenia syndetów i innych myjących kostek, w tym zyskujących na popularności szamponów w kostce [1]. W tego typu formułach występuje inny typ dozowania niż w klasycznych produktach do włosów, a aplikowana mieszanina surfaktantów musi najpierw rozpuścić się w wodzie przed rozpoczęciem procesu mycia. Może to powodować problemy z uzyskaniem odpowiedniej piany, której objętość jest kluczowa dla konsumentów subiektywnie oceniających efektywność produktów [2]. Wykazano, iż dobre właściwości pianotwórcze szamponu nie tylko przyczyniają się do lepszego odbioru produktu, lecz mogą mieć znaczenie w efektywności usuwania sebum ze skóry i włosów [3]. Kwas stearynowy (KS) jest strukturyzującym dodatkiem do tego typu formuł, umożliwiającym osiągnięcie odpowiednich parametrów w zakresie stabilności, twardości produktów, a także technologii ich wytwarzania. Badania w zakresie poprawy stabilności piany roztworu lauramidopropylbetainy (LPB), mieszaniny etoksyłowanego laurylosiarczanu sodu (SLES), alkilopoliglikozydu (APG) i kokamidopropyl betainy (CAPB) oraz SLES+CAPB wykazały pozytywną zmianę po dodaniu hydrofobowych kwasów tłuszczowych w zakresie drenażu płynu, lepkoelastyczności granicy faz oraz trwałości piany w obecności oleju w mieszaninie [3]. W celu zbadania właściwości pianotwórczych kokoiloizetionianu sodowego w połączeniu z kwasem stearynowym wykorzystano metodę statycznego wielokrotnego rozpraszania światła (Turbiscan Lab). Zasada pomiaru polega na przesłaniu wiązki promieniowania (880nm) przez umieszczoną w komorze próbkę na jej całej wysokości i zebraniu rozproszonego wstecznie promieniowania (*ang.* backscattering, BS) oraz transmitancji (*ang.* transmission, T) sygnału [4]. Przetestowano mieszaniny SCI i KS w różnych stosunkach wagowych (w przedziale 90/10 – 50/50) oraz wybrane połączenia związków z CAPB oraz SLS. Na podstawie parametrów uzyskanych z profilów BS oraz T określono pianotwórczość próbek, gęstość powstałej piany, jej stabilność, drenaż płynu z piany, koalescencje bąbli powietrza oraz czas półtrwania piany. Wykazano pozytywną zmianę w zakresie pianotwórczości we wszystkich stosunkach wagowych (z wyjątkiem 50/50) oraz w połączeniu SCI+CAPB+KS. Znaczną poprawę stabilności piany odnotowano przy zastosowaniu stosunku wagowego 80 SCI/20 KS. Wyniki te, w praktyce mogą pozwolić na skuteczniejszą preparatykę formuł typu syndet i szampon w kostce w zakresie właściwości aplikacyjnych, co może wpłynąć na popularyzację tych ekologicznych rozwiązań wśród konsumentów.

1. A. Bureiko, A. Trybala, J. Huang, N. Kovalchuk, V. Starov, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2014, 460, 265–271.
2. A. Arzhavitina, H. Steckel, *Int. J. Pharm.*, 2010, 394, 1–2, 1–17.
3. G. S. Luengo, A. L. Fameau, F. Léonforte, A. J. Greaves, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2021, 290, 102383.
4. Microtrac, “Foamability and foam stability with Turbiscan” [Online].
<https://www.microtrac.pl/files/325711/foamability-and-foam-stability-with-turbiscan.pdf>.

Recepturowanie emulsji typu O/W wzbogaconych ekstraktem z chmielu (*Humulus lupulus* L.) – projektowanie, dobór surowców oraz badanie stabilności

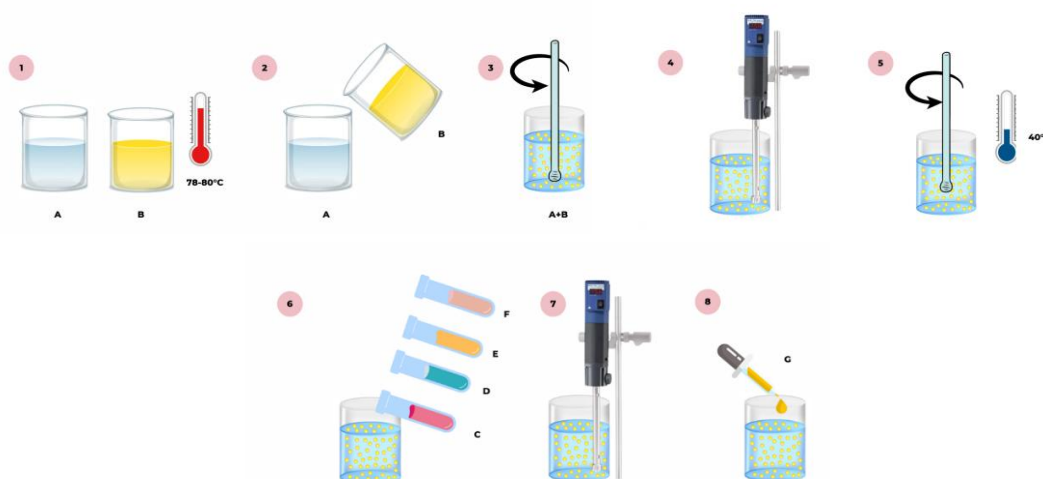
Magdalena Dzienisik^{1,2}, Marta Marzec¹, Izabela Nowak¹

¹ Uniwersytet Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej;
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska

² BANDI Cosmetics Sp. z o.o., ul. Warszawska 7, 05-152 Czosnów, Polska
nowakiza@amu.edu.pl

Humulus lupulus L. (chmiel zwyczajny) to wieloletnia pnąca roślina zielna należąca do rodziny konopiowatych (*Cannabaceae*), do której zaliczają się również gatunki z rodzaju *Cannabis*. Chmiel stanowi bogate źródło bioaktywnych fitochemikaliów, w szczególności alfa-kwasów (humulon), beta-kwasów (lupulon) oraz prenylowanych flawonoidów, takich jak ksantohumol [1]. Związki te wykazują dobrze udokumentowane aktywności biologiczne, dzięki którym chmiel stanowi obiecujący składnik do zastosowania w formułacjach kosmetycznych, ukierunkowanych na wzmocnienie naturalnej bariery skórnej (warstwy rogowej naskórka – *stratum corneum*).

Niniejsze badanie obejmowało opracowanie i optymalizację układów emulsji typu olej-w- wodzie (O/W) zawierających propanediolowo-glicerynowy ekstrakt z *Humulus lupulus* L. Ze względu na termodynamiczną niestabilność emulsji – układów dwufazowych składających się z niemieszających się cieczy – stabilność formułacji osiągnięto poprzez precyzyjny dobór emulgatorów, ustalenie optymalnych stężeń pozostałych składników oraz zastosowanie odpowiednich technik i urządzeń procesowych. Proces recepturowania rozpoczął się od opracowania wstępnych prototypów emulsji typu O/W, przygotowanych zgodnie z autorską metodologią technologiczną (rys. 1).



Rys. 1. Uproszczony schemat wykonania receptury emulsji (O/W) z ekstraktem z 3 % wag. chmielu HL w skali laboratoryjnej.

W kolejnym etapie, zoptymalizowane formułacje kosmetyczne zostały poddane charakterystyce fizykochemicznej, obejmującej analizę reologiczną, oznaczenie wybranych parametrów fizykochemicznych oraz ocenę sensoryczną, a także 3-miesięcznym badaniom stabilności. W efekcie uzyskano stabilne i posiadające bardzo dobre wrażenia sensoryczne produkty kosmetyczne.

Bibliografia:

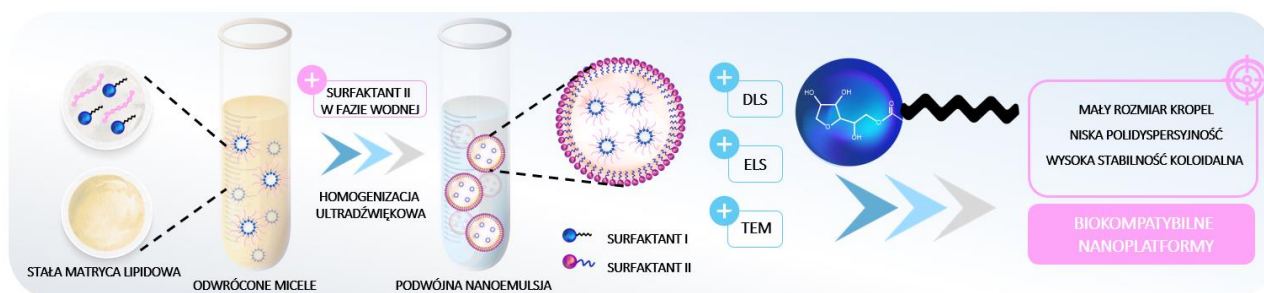
1. Z. Kolenc, T. Hribernik, T. Langerholc, M. Pintarič, M. Prevolnik Povše, U. Bren, *Plants*, 2023, 12, 3436.

Innowacyjne nanoplatformy lipidowe: bioinspirowana synteza z zastosowaniem nowych „zielonych” estrów sorbitanu

Weronika Oszczeńska, Urszula Bazylińska

Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, Wrocław 50-370, veronika.oszczeda@pwr.edu.pl

Obecnie celem eksperymentów na pograniczu farmacji, chemii koloidalnej i przemysłu chemicznego jest wdrożenie wysoko wyspecjalizowanych produktów o określonych cechach i funkcjonalności. Zastosowanie nowo zsyntetyzowanych estrów sorbitanu z wielonienasyconymi kwasami tłuszczowymi (z ang. *polyunsaturated fatty acids*, PUFA) do stabilizacji „miękkich” nanonośników koloidalnych z odwróconymi micelami w stałej matrycy lipidowej, stanowi prawie niezbadany obszar badań. Układ ten pozwala na skuteczną ochronę związku biologicznie aktywnego przed wpływem środowiska i degradacją, przedłużając jego stabilność, a tym samym okres trwałości i skuteczność farmakologiczną [1]. Badania te stanowią ważną i obiecującą innowację naukową w zakresie inżynierii inteligentnych nanoplatform w dostarczaniu substancji aktywnych. Stanowią również przełomową alternatywę w stale rosnącym zainteresowaniu przemysłu nowoczesnymi, biodostępnymi, nietoksycznymi środkami powierzchniowo czynnymi jako następną generacją „zielonych” emulgatorów i solubilizatorów o niskim wpływie na środowisko naturalne [2].



Schemat. 1. Strategia syntezy i charakterystyki nanoplatformy z odwróconymi micelami w stałej matrycy lipidowej.

W ramach proponowanych badań została przeprowadzona obszerna analiza strukturalna z wykorzystaniem technik spektroskopowych, takich jak magnetyczny rezonans jądrowy (ang. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) i spektrometria mas (ang. *Mass Spectrometry* MS). W celu uzyskania związków o wysokiej czystości zastosowano nowoczesne metody chromatograficzne. Właściwości fizykochemiczne nowych surfaktantów cukrowych zostały scharakteryzowane poprzez pomiar napięcia powierzchniowego oraz punktu zmętnienia ich wodnych roztworów. W celu zbadania potencjału aplikacyjnego otrzymanych „zielonych” estrów sorbitanu o zróżnicowanej strukturze PUFA, nowe nanonośniki lipidowe otrzymane techniką podwójnej emulsyfikacji, zostały ocenione technikami dynamicznego (ang. *Dynamic Light Scattering*, DLS) i elektroforetycznego rozpraszania światła (ang. *Electrophoretic Light Scattering*, ELS). Zaobserwowano znaczące różnice w rozmiarze kropeł fazy rozproszonej, polidispersyjności oraz stabilności koloidalnej układów. W połączeniu z biodegradowalną i biokompatybilną naturą proponowanych emulgatorów, nasze badania stanowią obiecującą alternatywę dla formułacji kosmetycznych i farmaceutycznych stosowanych jako „zielone” nośniki związków biologicznie aktywnych.

Badania zostały wsparte przez Politechnikę Wrocławską (W-3/K-17) i Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu SONATA BIS 13 (nr UMO-2023/50/E/ST4/00603).

1. Uti D.E., Alum E.U., Atangwho I.J. et al. *J Nanobiotechnol* 2025, 23, 33
2. Bazylińska U. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2017, 532, 476-482

**Adsorpcja błękitu metylenowego na materiałach biowęglowych:
badania kinetyczne i termodynamiczne**

Dorota Paluch, Aleksandra Bazan-Woźniak, Robert Pietrzak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,

ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

dorota.paluch@amu.edu.pl

Zastosowanie aktywacji wspomaganej mikrofalami stanowi jedną z efektywnych metod wytwarzania adsorbentów węglowych. Technika ta wykorzystuje promieniowanie mikrofalowe do szybkiego i równomiernego ogrzewania prekursorów węglowych, co sprzyja powstawaniu wysoko porowatych struktur, szczególnie korzystnych w kontekście zastosowań adsorpcyjnych [1]. W procesie tym promieniowanie mikrofalowe oddziałuje z cząsteczkami polarnymi oraz jonami obecnymi w materiale, prowadząc do selektywnego i intensywnego ogrzewania wewnętrznego [2]. Tego rodzaju miejscowe podgrzewanie ułatwia usuwanie składników lotnych oraz sprzyja rozwojowi mikro- i mezoporów, co wpływa na wzrost powierzchni właściwej i dostępności centrów aktywnych. W porównaniu z metodami konwencjonalnymi, aktywacja wspomagana mikrofalami charakteryzuje się wyższą efektywnością energetyczną, krótszym czasem trwania procesu oraz bardziej jednorodnym profilem temperaturowym [3,4].

Celem niniejszej pracy było otrzymanie biowęgli z nasion kopru włoskiego (*Foeniculum vulgare*) oraz kminku zwyczajnego (*Carum carvi*) w wyniku chemicznej aktywacji z wykorzystaniem węglanu sodu i ogrzewania mikrofalowego. Proces obejmował karbonizację surowca w temperaturze 300 °C przez 30 minut, a następnie impregnację węglanem sodu w stosunku masowym karbonizat:aktywator równym 1:2. Aktywację przeprowadzono w temperaturach 500 °C oraz 600 °C przez 15 minut. Otrzymane próbki biowęgla zostały poddane charakterystyce fizykochemicznej z wykorzystaniem analizy izoterm adsorpcji i desorpcji azotu, miareczkowania Boehma oraz pomiaru pH ekstraktów wodnych.

Powierzchnia właściwa uzyskanych materiałów węglowych mieściła się w zakresie od 109 do 154 m²/g, natomiast ich zdolność sorpcyjna względem błękitu metylenowego w roztworze wodnym wynosiła od 20 do 32 mg/g. Analiza danych adsorpcyjnych wykazała, że proces usuwania błękitu metylenowego najlepiej opisuje model Freundlicha, co sugeruje niejednorodność powierzchni adsorbentu oraz możliwość tworzenia się wielowarstwowej struktury adsorbentu.

1. R.H. Hesas, W.M.A.W Daud, J.N. Sahu, A. Arami-Niya, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2013, 100, 1-11.
2. W. Li, J. Peng, L. Zhang, K. Yang, H. Xia, S. Zhang, S.H. Guo, Waste Manag. 2009, 29(2), 756-760.
3. N. Devi, S. Sahoo, R. Kumar, R.K. Singh, Nanoscale. 2021, 13(27), 11679-11711.
4. J.A. Menéndez, A. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernández, L. Zubizarreta, E.G. Calvo, J.M. Bermúdez, Fuel Process. Technol. 2010, 91(1), 1-8.

Właściwości międzyfazowe i zachowanie adsorpcyjne materiałów typu rdzeń-powłoka $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}(\text{OH})_3$

Justyna Ulatowska, Bartosz Strumiński, Izabela Polowczyk

*Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych,
Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska*

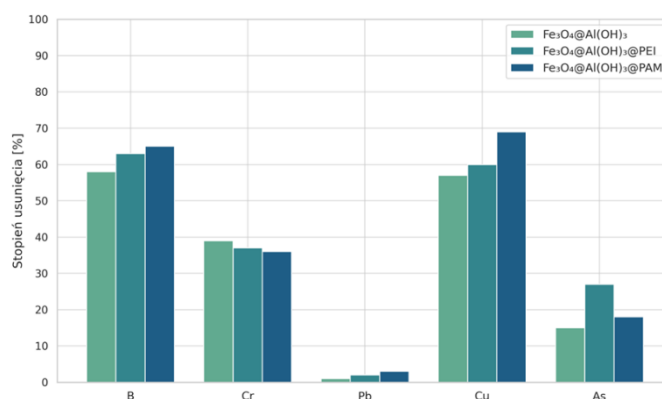
izabela.polowczyk@pwr.edu.pl

Materiały kompozytowe o strukturze rdzeń-powłoka (*ang. core-shell*) stanowią interesującą klasę funkcjonalnych adsorbentów, szczególnie w kontekście oczyszczania wód zanieczyszczonych związkami nieorganicznymi i organicznymi [1-3]. W niniejszej pracy zaprezentowano syntezę oraz badanie właściwości fizykochemicznych materiałów typu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}(\text{OH})_3$, otrzymywanych metodą współstrącania, w których rdzeń magnetytowy zapewnia łatwe oddzielanie materiału za pomocą pola magnetycznego, a powłoka wodorotlenku glinu – aktywność sorpcyjną.

Otrzymane materiały zostały poddane szczegółowej analizie morfologicznej (SEM), powierzchniowej (BET, pH_{pzc}, potencjał zeta) oraz spektroskopowej (FTIR). Dodatkowo przeprowadzono powierzchnię funkcjonalizację kompozytu przy użyciu polimerów o właściwościach jonowymiennych (PEI i PAM), co pozwoliło na modyfikację właściwości międzyfazowych i zwiększenie liczby aktywnych centrów sorpcyjnych.

Badania adsorpcyjne przeprowadzono na modelowych zanieczyszczeniach, zawierających m.in. jony Cr(VI), Cu(II) czy Pb(II) w stałych warunkach procesowych (masa adsorbentu: 50 mg; stężenie początkowe: 100 mg/dm³; pH ~5,0; temperatura: 25°C i czas: 24 h). Analiza otrzymanych wyników pozwoliła określić jakie oddziaływania zachodzą w badanych układach oraz jaką efektywność sorpcyjną mają otrzymane kompozyty.

Otrzymane materiały, dzięki swojej strukturze i właściwościom magnetycznym, stanowią interesujący przykład zaawansowanych adsorbentów, a ich badanie wnosi nowe informacje do fizykochemii zjawisk międzyfazowych oraz jest obiecującym rozwiązaniem w kontekście oczyszczania środowiska wodnego z wybranych klas zanieczyszczeń.



Rys. 1. Porównanie efektywności usuwania metali/metaloidów z użyciem adsorbentów typu rdzeń-powłoka $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}(\text{OH})_3$ modyfikowanych polimerami

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla K25W03D05 Politechniki Wrocławskiej.

1. Y.S. Cho, H.H. Nguyen, T.T.H. Nguyen, JCEJ 2023, 56(1), 2184198
2. M.R. Armstrong, B. Shan, J. Winarta, B. Mu, AIChE Journal 2020, 66(2), e16816
3. A. Dhillon, S. Sharma, N. Singh, D. Kumar, Groundw. Sustain. Dev. 2022, 18, 100785

Zastosowanie nanocelulozy w procesie flotacji

Krzysztof Jan Legawiec, Jarosław Sucharski, Izabela Polowczyk

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

izabela.polowczyk@pwr.edu.pl

Drobne cząstki mineralne, poprzez tworzenie stabilnych zawiesin i tzw. pokryć mułowych, od dawna stanowią problem w wielu procesach przemysłowych, a zwłaszcza w przeróbce minerałów. Dodatkowo nie poddają się efektywnemu rozdzielaniu, na przykład w procesie flotacji. Jednym ze znanych sposobów na radzenie sobie z tym problemem jest ich agregacja, która tradycyjnie prowadzona jest z wykorzystaniem flokulantów syntetycznych, a przez to o ograniczonej biodegradowalności oraz potencjalnym negatywnym wpływie na organizmy żywe. W związku z tym poszukiwane są nowe reagenty zdolne do agregowania drobnych cząstek mineralnych, oparte na najbardziej rozpowszechnionym w przyrodzie biopolimerze, jakim jest celuloza [1].

W pracy zbadano wpływ zmodyfikowanej nanocelulozy na proces flotacji drobnych cząstek mineralnych. W badaniach wykorzystano frakcje kwarcu i chalkozynu o wielkości poniżej 40 μm . Zastosowano trzy rodzaje zmodyfikowanej nanocelulozy: ETY-30, BUT-30 oraz HEX-30, otrzymane w procesie utleniająco-redukcyjnej obróbki celulozy. Pierwszy etap obejmował utlenianie celulozy do postaci 2,3-dialdehydowej (DAC) z użyciem nadjodanu sodu. Następnie przeprowadzono redukcyjne aminowanie uzyskanej celulozy wykorzystując odpowiednio: chlorowodorek etylo-, n-butylo- i n-heksyloaminy.

Wydajność procesów agregacji oceniano metodą turbidymetryczną, mierząc zmiany transmitancji (T) oraz rozpraszania wstecznego (BS) w czasie. Analiza profili rozpraszania wstecznego i transmitancji pozwoliła na określenie wskaźnika sedymentacji. Badano wpływ takich parametrów jak pH (3, 6 i 9) oraz rodzaj i stężenie aminowanych nanostruktur. Dodatkowo, aby wyjaśnić charakter oddziaływań, mierzono potencjał dzeta cząstek mineralnych niezmodyfikowanych oraz w obecności nanocelulozy w zależności od pH roztworu. Uzyskane wyniki wskazują, że aminowane nanostruktury celulozy mogą skutecznie destabilizować zawiesiny zarówno chalkozynu, jak i kwarcu, choć efekt ten jest silnie zależny od pH środowiska.

Wpływ zmodyfikowanej nanocelulozy na flotację kwarcu i chalkozynu badano we flotowniku Hallimonda. Badania przeprowadzono przy różnych pH i stężeniach nanocelulozy dla obu minerałów. W przypadku kwarcu zaobserwowano znaczną poprawę efektywności, z odzyskiem minerału sięgającym nawet 40% — ponad dwukrotnie więcej niż bez dodatku nanocelulozy. W przypadku chalkozynu, choć nanoceluloza nieco poprawiła wyniki, efekt pozostawał niewielki i nieistotny dla odzysku minerału.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków na działalność statutową Politechniki Wrocławskiej (subwencja MNiSW).

1. K.L. Legawiec, I. Polowczyk, Evolution of ideas towards the implementation of nanoparticles as flotation reagents, Physicochem. Probl. Miner. Process., 2020, 56(6), 280-289.

Stale nanocząstki lipidowe jako efektywna platforma do enkapsulacji hydrofobowych fotouczulaczy cyjaninowych

Kamila Raczek, Agata Pucek-Kaczmarek

*Laboratorium Nanokoloidów i Układów Dyspersyjnych, Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej,
Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

agata.pucek@pwr.edu.pl

W ostatnich latach, wraz z rozwojem technologii farmaceutycznej obserwuje się zwiększone zainteresowanie nowymi systemami dostarczania leków, będących skutecznym podejściem w leczeniu przewlekłych chorób, w tym również nowotworów. Nanonośniki substancji aktywnych powinny spełniać szereg wymagań fizykochemicznych (tj. odpowiedni rozmiar, polidispersyjność, ładunek powierzchniowy). Formulacje oparte na stałych lipidach stanowią obiecującą strategię transportu składników farmaceutycznie aktywnych z uwagi na ich efektywną ochronę przed warunkami środowiskowymi, łatwość produkcji na dużą skalę, biokompatybilność oraz biodegradowalność, dzięki zastosowaniu przyjaznych dla organizmu komponentów.

Celem prezentowanych badań było zaprojektowanie i zsyntezowanie stałych nanocząstek lipidowych (ang. *Solid Lipid Nanoparticles*, SLNs) przy użyciu metody z wykorzystaniem sondy ultradźwiękowej. Jako rdzeń lipidowy zastosowano trzy komercyjne stałe lipidy: monostearynian glicerolu (Campul GMS-50K), alkohol cetearylowy (Crodex N) lub palmitostearynian glicerolu (Precitol ATO 5). Badania obejmowały wpływ składu preparatu (rodzaju lipidu i środka powierzchniowo-czynnego oraz ich stężeń) na końcowe właściwości dyspersji i jej stabilność w czasie. Dzięki zastosowaniu dynamicznego rozpraszania światła (ang. *Dynamic Light Scattering*, DLS) oraz elektroforetycznego rozpraszania światła (ang. *Electrophoretic Light Scattering*, ELS) oceniono rozmiar cząsteczek, potencjał zeta jak i polidispersyjność otrzymanych formulacji.

Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły wyselekcjonować układy o najkorzystniejszych parametrach fizykochemicznych i najwyższej stabilności. Zoptymalizowane formulacje posłużyły do enkapsulacji hydrofobowych fotouczulaczy, jakimi są kationowe barwniki cyjaninowe: IR-775 Cl⁻ oraz IR-780 I⁻ zdolnych do generowania reaktywnych formy tlenu (w terapii fotodynamicznej), przekształcania energii świetlnej w ciepło (w terapii fototermicznej), a także umożliwiające obrazowanie *in vivo* z niskim tłem autofluorescencyjnym. Wyniki pracy mogą mieć realne zastosowania praktyczne we współczesnych terapiach farmakologicznych, zwłaszcza tam, gdzie wymagana jest wysoka stabilność, bezpieczeństwo oraz precyzyjne dostarczanie związków biologicznie czynnych, które z łatwością potrafią przenikać przez błony biologiczne, takie jak śródbłonek nowotworu, skóra, jelita a nawet barierę krew-mózg.

Podziękowanie: Dziękujemy za wsparcie udzielone przez Katedrę Chemii Fizycznej i Kwantowej oraz Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej.

1. S. Alshawwa et al, Nanocarrier Drug Delivery Systems: Characterization, Limitations, Future Perspectives and Implementation of Artificial Intelligence. *Pharmaceutics*. 2022, 14(4), 883.
2. P. Ghasemiyeh et al, Solid lipid nanoparticles and nanostructured lipid carriers as novel drug delivery systems: applications, advantages and disadvantages. *Research in Pharmaceutical Sciences*, 2018, 13(4), 288-303.
3. M. Shadab et al, Lipid based nanocarriers system for topical delivery of photosensitizers, *Drug Discovery Today*, 2017, 22(8), 1274-1283.

Comparative study on cadmium removal by polysaccharide-based hydrogels

Olena Siryk¹, Monika Kaczor¹, Stephan Peth², Gibson S. Nyanhongo³,
Justína Vitková⁴, Katarzyna Szewczuk-Karpisz¹

¹*Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, Doświadczalna 4, 20–290, Lublin, Poland*

²*Institute of Earth System Sciences, Chair of Soil Biophysics, Leibniz University Hannover,
Herrenhäuserstr. 2, Hanover 30419, Germany*

³*Agrobiogel GmbH, Königstetter Straße 128-134, Tulln 3430, Austria*

⁴*Institute of Hydrology, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 841 04, Bratislava, Slovakia*
o.siryk@ipan.lublin.pl

Heavy metal pollution poses significant risk to ecosystems and humans due to accumulation in water, soil, and living organisms, subsequently entering food chains and causing serious health issues. Hydrogel materials have been utilized in various industries, particularly in water purification and soil conditioning^{1,2}. Due to their hydrophilic functional groups, hydrogels exhibit high water-retaining properties and sorption capacities towards a wide range of compounds. These materials can be effective for both water purification and immobilization of contaminants in soils and enhance soil water retention at the same time. Taking into account environmental safety, natural polysaccharide-based materials are especially noteworthy^{3,4}.

In this study, we compared hydrogels derived from different polysaccharides: lignin, guar, and alginate. The alginate-based hydrogel was cross-linked using calcium ions, the guar hydrogel – using iron ions, and the lignin-based hydrogel was provided by Agrobiogel GmbH. The functional groups of the materials were characterized using infrared spectroscopy (FTIR), and their equilibrium swelling capacity was determined gravimetrically. Finally, we compared their sorption capacity towards cadmium ions and the removal efficiency.

The alginate-based hydrogel demonstrated the highest swelling capacity, capable of retaining up to 300 g of water per g of hydrogel, depending on the degree of cross-linking. In contrast, the guar-based hydrogel retained approximately 30 g of water, while the lignin-based hydrogel retained about 15 g. Furthermore, the alginate-based hydrogel exhibited the highest sorption capacity for cadmium, reaching approximately 150 mg/g, with a degree of extraction exceeding 95%. This superior performance can be attributed to the presence of carboxyl groups in alginate, which enhance water absorption and effectively bind metal ions. In contrast, guar and lignin contain less polar hydroxyl groups.

Acknowledgements: The research was founded by Polish National Agency for Academic Exchanges under Strategic Partnerships Program (BNI/PST/2023/1/00108).

1. P. Kaur, R. Agrawal, F. M. Pfeffer, R. Williams, H. B. Bohidar, J. Polym. Environ. 2023, 31, 9, 3701–3718.
2. M. Ahmaruzzaman et al., Chemosphere, 2023, 331, 138743.
3. M. Jiang et al., Int. J. Biol. Macromol., 2025, 314, 144435.
4. M. Pooresmaeil and H. Namazi, Hydrogels Based Nat. Polym., 2020, 411–455.

Hydrożele na bazie chitozanu i ligniny z dodatkiem biowęgla i nanocząstek jako sorbenty jonów kadmu

Olena Siryk, Katarzyna Szewczuk-Karpisz

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk, Doświadczalna 4, 20–290, Lublin

o.siryk@ipan.lublin.pl

Materiały hydrożelowe na bazie polisacharydów stanowią bezpieczną matrycę do tworzenia sorbentów, ale często same w sobie mają niską pojemność sorpcyjną. Dodanie do matrycy hydrożelowej różnych wypełniaczy, takich jak biowęgiel uzyskany przez pirolizę biomasy lub nanomateriałów, może znacznie poprawić właściwości sorpcyjne hydrożeli.

Głównym celem przeprowadzonych badań było opracowanie i scharakteryzowanie nowych kompozytów na bazie hydrożeli i biowęgla z nanocząstkami, a także zbadanie ich zdolności sorpcyjnych w stosunku do jonów kadmu (Cd). Hydrożele uzyskano przez jonotropowe żelowanie dwóch biopolimerów (ligniny zasadowej i chitozanu w stosunku 1:1) poprzez zamrażanie i rozmrażanie, aby uniknąć używania toksycznych związków i tym samym wtórnego zanieczyszczenia środowiska. Lignina jest drugim najczęściej występującym polisacharydem zawierającym grupy anionowe, podczas gdy chitozan jest kationowym biopolimerem uzyskiwanym z chityny. Biowęgiel sporządzony ze słomy pszenicznej został wybrany do badań jako wypełniacz ze względu na jego wysoką zdolność sorpcyjną w stosunku do jonów Cd. W badaniu wykorzystano również nanocząstki seleniu i miedzi. Analizę powierzchniowych grup funkcyjnych materiałów przeprowadzono przy użyciu spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Morfologię materiałów, a także rozkład nanocząstek i sorbowanych jonów Cd na ich powierzchni hydrożeli zbadano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) wyposażonego w analizator EDS. Zdolność pęcznienia kompozytów hydrożelowych została zmierzona grawimetrycznie.

Przeprowadzone pomiary wykazały, że dodanie biowęgla do hydrożelu ograniczało jego zdolność pęcznienia, jednakże zwiększało jego pojemność sorpcyjną wobec jonów Cd. Hydrożel składający się z polimeru i biowęgla w stosunku 2:1 miał o połowę mniejszą zdolność pęcznienia niż hydrożel bez wypełnienia. Proces żelowania ligniny z chitozanem zachodził dzięki interakcji grup funkcyjnych polimerów, w wyniku czego liczba grup dostępnych do sorpcji jonów metalu w strukturze hydrożelu ulegała znacznemu zmniejszeniu. Wypełniacz biowęglowy, który miał rozwiniętą powierzchnię i różnorodne grupy funkcyjne, wyraźnie zwiększał zdolność sorpcyjną uformowanych materiałów. Wzrost jego zawartości skutował coraz wyższą pojemnością sorpcyjną kompozytu hydrożelowego wobec jonów metalu. Inkorporacja nanocząstek do struktury hydrożelu również zwiększała jego pojemność sorpcyjną.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej w ramach Programu Partnerstwa Strategicznego (BNI/PST/2023/1/00108) oraz Narodowe Centrum Nauki w ramach konkursu Miniatura 7 (2024/08/X/NZ9/00561).

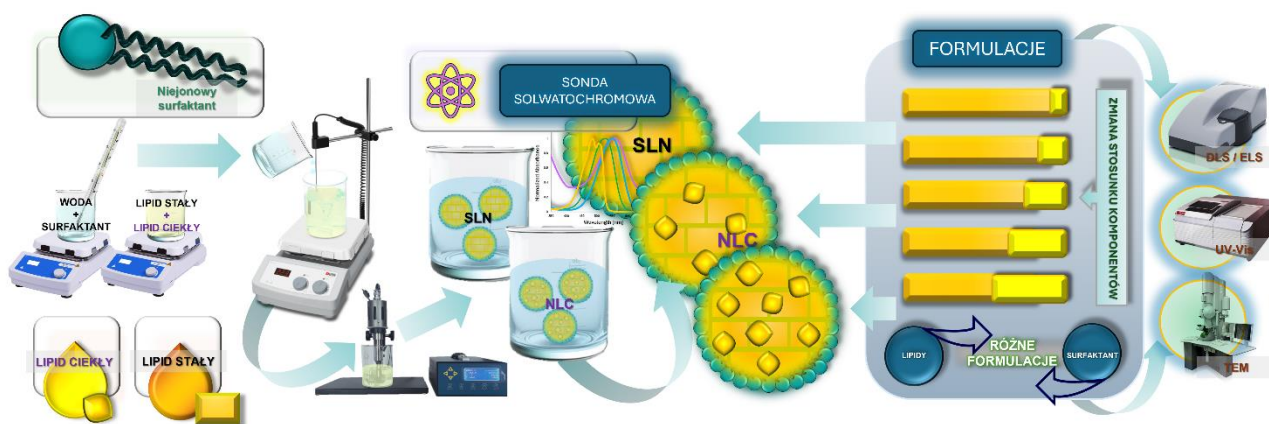
Biokompatybilne nośniki lipidowe typu NLC: ocena stabilności koloidalnej oraz zastosowania sond solwatochromowych jako sensora wewnętrznej mikropolarności

Aleksandra Szarwaryn, Wojciech Bartkowiak, Urszula Bazylińska

Laboratorium Nanokoloidów i Układów Dyspersyjnych, Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej,
Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska

aleksandra.szarwaryn@pwr.edu.pl

Nowoczesne podejście do projektowania formulacji koloidalnych jako systemów dostarczania związków bioaktywnych coraz częściej koncentruje się nie tylko na ocenie klasycznych parametrów fizykochemicznych – takich jak rozmiar, indeks polidispersyjności czy potencjał zeta, ale także na analizie wewnętrznego środowiska molekularnego. Mikropolarność lipidowego rdzenia może w istotny sposób wpływać na proces solubilizacji oraz stabilność solubilizowanego związku bioaktywnego, przekładając się na zwiększenie jego potencjału aplikacyjnego [1]. Pomimo znacznego postępu w dziedzinie farmacji i nanomedycyny, nadal brakuje prostych i czułych narzędzi umożliwiających efektywną ocenę warunków panujących wewnątrz nanonośników. Zastosowanie sond solwatochromowych pozwala lepiej zrozumieć zależności pomiędzy nanoplatformą, a jej funkcjonalnością, np. jako zaawansowanego układu dostarczania leków.



Schemat. 1. Przedstawienie procesu syntezy biokompatybilnych nośników lipidowych typu NLC oraz ich charakterystyka fizykochemiczna, wraz z oceną lokalnej mikropolarności za pomocą sond solwatochromowych.

Celem niniejszych badań było zaprojektowanie biozgodnych nośników koloidalnych typu *Nanostructured Lipid Carrier* (NLC) oraz ocena wpływu zmian kompozycyjnych na mikropolarność ich wnętrza, przy zachowaniu identycznej metody syntezy we wszystkich formulacjach. Każdą kompozycję oparto na tych samych składnikach, stosowanych w różnych proporcjach wagowych. Analizy fizykochemiczne (DLS, ELS) potwierdziły uzyskanie nanonośników o wąskim rozkładzie nanocząstek, niskim indeksie polidispersyjności oraz stabilnym potencjale zeta. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) potwierdziła rozmiar uzyskany techniką DLS oraz sferyczną morfologię nanocząstek fazy rozproszonej. Badania UV-Vis z użyciem sond solwatochromowych wykazały, że największe przesunięcia widmowe występowały w formulacjach o wyższym stosunku lipidów do surfaktantu, wskazując na wyraźne różnice w wewnętrznej mikropolarności.

Podziękowanie: Badania zostały zrealizowane dzięki wsparciu Katedry Chemii Fizycznej i Kwantowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej oraz Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu SONATA BIS 13 (nr UMO-2023/50/E/ST4/00603).

[1] Szarwaryn A., Bartkowiak W., Bazylińska U. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 675 (2023) 132083. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132083>

Stabilność suspensji nanocząstek polistyrenu w obecności makrocząsteczek egzopolisacharydu pochodzenia bakteryjnego

Katarzyna Grygorczuk-Płaneta¹, Justyna Ulatowska², Izabela Polowczyk²,
Iwona Komaniecka³, Katarzyna Szewczuk-Karpisz¹

¹*Instytut Agrofizyki im. B. Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin*

²*Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych, Wydział Chemiczny,
Politechnika Wrocławska, ul. C. K. Norwida 4/6, Wrocław*

³*Zakład Genetyki i Mikrobiologii, Instytut Nauk Biologicznych, Wydział Biologii i Biotechnologii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin*

k.szewczuk-karpisz@ipan.lublin.pl

Zanieczyszczenie ekosystemów nanoplastikiem jest obecnie jednym z najpoważniejszych problemów środowiskowych. Plastik, z którego wykonana jest znaczna ilość przedmiotów użytku codziennego, zalega w środowisku naturalnym, zarówno w wodach, jak i w glebie. W miarę upływu lat rozpada się on na coraz mniejsze fragmenty, w tym mikro- i nanocząstki [1]. Te ostatnie należą do najbardziej niebezpiecznych, ponieważ mogą one pokonywać fizjologiczne bariery i przedostawać się do wnętrza żywych organizmów. W rezultacie nanoplastik przemieszcza się pomiędzy poszczególnymi poziomami troficznymi łańcuchów pokarmowych i zaburza funkcjonowanie organizmów [2].

Usuwanie cząstek plastików z układów wodnych może być efektywnie przyspieszone przez zastosowanie różnego rodzaju związków wielkocząsteczkowych. Szczególnie obiecujące są tu bezpieczne dla środowiska egzopolisacharydy pochodzenia bakteryjnego (EPS). Ich makrocząsteczki posiadają zdolność do adsorpcji na powierzchni ciała stałego i tworzenia mostków między cząstkami, co znacznie przyspiesza ich agregację. Utworzone flokuły stosunkowo szybko opadają na dno zbiornika, dzięki czemu są łatwe do wydzielenia z roztworów. W niniejszej pracy zbadano zdolności flokulacyjne egzopolisacharydu syntetyzowanego przez bakterie *Rhizobium leguminosarum* bv. *trifolii* względem nanocząstek polistyrenu. Stabilność suspensji zbadano przy wykorzystaniu turbidymetru (Turbiscan LabExpert, Formulaction), z kolei potencjał dzeta nanocząstek plastiku – przy użyciu analizatora Zetasizer 2000 (Malvern Instruments). Parametry te określono w obecności EPS i/lub jonów kadmu(II), które stanowią kolejny rodzaj zanieczyszczenia wykrywanego często w wodach i glebach. Wielkość adsorpcji biopolimeru i jonów metalu na powierzchni nanocząstek plastiku zbadano przy wykorzystaniu analizatora TOC (multi N/C 2000 + HT 1300, Analytik Jena) oraz spektrometru absorpcji atomowej (ContrAA 300, Analytik Jena).

Badania wykazały, że zarówno EPS, jak i jony kadmu(II) adsorbują się na powierzchni nanocząstek. Zaobserwowano również lekkie pogorszenie stabilności suspensji nano-polistyrenu w obecności EPS i jonów kadmu(II). Dodatek egzopolisacharydu spowodował wzrost wartości bezwzględnych ujemnego potencjału dzeta cząstek plastiku, natomiast dodatek jonów kadmu(II) – ich obniżenie.

Podziękowanie: Badania zostały częściowo sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauk (Miniatura 7, 2023/07/X/NZ9/01016).

1. A. Khanna et al., Sustainability 2024, 16(19), 8704

2. E.D. Tsochatzis et al., Heliyon 2024, 10(11), e32261

Właściwości objętościowe i adhezyjne oleju rzepakowego z dodatkiem *n*-heksanu

Katarzyna Szymczyk, Anna Zdziennicka, Bronisław Jańczuk

*Katedra Zjawisk Międzyfazowych, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet
Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie*

katarzyna.szymczyk@mail.umcs.pl

Paliwa ciekłe odgrywają istotną rolę w światowej gospodarce. Malejące naturalne zasoby oraz wzrastające ceny ropy naftowej to czynniki powodujące, iż coraz większą uwagę skupia się na bioolejach, traktując je jako alternatywę dla paliw ropopochodnych. Rzepak jest jednym z najbardziej kalorycznych produktów roślinnych, a wytwarzany z niego olej ma wartość opałową zbliżoną do powszechnie stosowanych paliw ciekłych. Jednak olej taki charakteryzuje się wysoką lepkością i jego stosowanie wiąże się z koniecznością wprowadzenia poważnych zmian konstrukcyjnych silnika lub modyfikacji jego właściwości poprzez dodatek innych związków. W związku z tym przeprowadzono badania właściwości adhezyjnych i objętościowych mieszaniny oleju rzepakowego (rapeseed oil, RO) z *n*-heksanem (Hex) [1-5]. Badania te opierały się na pomiarach napięcia powierzchniowego, gęstości, lepkości mieszanin w zakresie ułamka molowego *n*-heksanu od 0 do 1. Przeprowadzono także pomiary kąta zwilżania mieszanin RO+Hex na politetrafluoroetylenie (PTFE), poli(metakrylanie metylu) (PMMA) i powierzchni stali. Właściwości mieszanej warstwy *n*-heksanu i oleju rzepakowego na stali określono również poprzez pomiary kąta zwilżania dla takich cieczy modelowych jak woda, formamid i diiodometan, zarówno na płaskiej powierzchni stali, jak i kulkach stalowych pokrytych tą warstwą. Ponadto na podstawie wartości obciążenia zacierającego określono właściwości smarne dla RO i jego mieszanin z Hex w odniesieniu do oleju napędowego (DF).

Biorąc pod uwagę otrzymane wartości kąta zwilżania określono składowe i parametry napięcia powierzchniowego mieszanin RO+Hex, a także stali pokrytej warstwą tej mieszaniny, a następnie wykorzystano je do obliczenia pracy adhezji *n*-heksanu i oleju rzepakowego do powierzchni PTFE i stali. Wykazano, że badana mieszanina przy odpowiednim składzie ma dobre właściwości smarne. Na podstawie analizy uzyskanych wartości napięcia powierzchniowego, gęstości i lepkości mieszanin oleju rzepakowego i *n*-heksanu stwierdzono także, że przy odpowiednim doborze składu można otrzymać mieszaninę o właściwościach podobnych do oleju napędowego.

1. W. Lotko, R. Longwic, M. Swat, SAE Tech. Pap., 2001-01-3388, 2001.
2. M. Vojtisek-Lom, M. Pechout, M. Mazac, SAE Tech. Pap., 2011-24-0104, 2011.
3. M. Balat, H. Balat, Appl. Energy, 2010, 87, 1815.
4. R. Lozano, M. Pechout, M. Vojtisek-Lom, SAE Tech. Pap., 2011-24-0107, 2011.
5. K. Szymczyk, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, J. Lubas, A. Jaworski, H. Kuszewski, P. Woś, R. Longwic, P. Sander, Inter. J. Adhes. Adhes., 2025, 140, 103990.

Wielofunkcyjne, biokompatybilne kondycjonery glebowe na bazie hydrożeli polisacharydowo–ilastych z nanocząstkami srebra do zastosowań środowiskowych i rolniczych

Olena Goncharuk¹, Konrad Terpiłowski², Nataliia Guzenko¹, Yurii Samchenko³,
Svitlana Dybkova³, Katarzyna Szewczuk-Karpisz¹

¹*Instytut Agrofizyki Polskiej Akademii Nauk, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin, Polska*

²*Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, Polska*

³*Instytut Chemii Biokoloidalnej im. F.D. Owczarenki, Narodowa Akademia Nauk Ukrainy,
ul. Vernadskiego 42, 03142 Kijów, Ukraina*

Celem pracy było opracowanie skutecznych, biokompatybilnych kondycjonerów glebowych opartych na sieci naturalnych polisacharydów wypełnionych warstwowymi minerałami ilastymi z wbudowanymi nanocząstkami srebra (AgNP). Do opracowania takich hybrydowych hydrożeli jako kondycjonerów gleby wybrano naturalne polisacharydy, takie jak alginian sodu, chitozan, kappa-karagenian itp. Jako nieorganiczne wypełniacze testowano naturalną mikroglinę – montmorylonit oraz syntetyczną nanoglinę – Laponite RD, aby regulować właściwości mechaniczne, zdolność pęcznienia i sorpcję zanieczyszczeń glebowych. Wybrano optymalny skład kompozytowych hydrożeli organiczno-nieorganicznych, w tym strukturę i stężenie wypełniacza oraz stopień usieciowania. Do wbudowania w strukturę hydrożeli zsyntetyzowano serię nanocząstek srebra (AgNP) przy użyciu metod zielonej syntezy i wybrano najbardziej efektywny sposób ich przygotowania w celu uzyskania hydrożeli o wyraźnych właściwościach przeciwbakteryjnych i bioaktywnych. Opracowane hydrożele glebowe są całkowicie bezpieczne biologicznie i nie wykazują cytotoksyczności ani genotoksyczności, co czyni je odpowiednimi do szerokiego zastosowania w środowisku. Zwiększają one retencję wody w glebie – w zależności od zastosowanej dawki – do 5 razy w porównaniu z glebą pierwotną, a czas jej wysychania wydłuża się 4,3-krotnie, co ma istotne znaczenie na etapie kiełkowania nasion w glebie. Materiały te wykazują zdolność wiązania i usuwania toksycznych jonów kadmu z gleby – jednego z najniebezpieczniejszych zanieczyszczeń – a ich pojemność sorpcyjna względem kadmu wynosi do 152 mg/g, co przewyższa zdolności sorpcyjne materiałów analogicznych i pozwala zapobiec przedostawaniu się kadmu do roślin uprawnych, a następnie do produktów spożywczych. Dzięki połączeniu właściwości biologicznie czynnych alginianu oraz nanocząstek srebra, materiały te wykazują działanie biostymulujące na kiełkowanie nasion i wegetację roślin w glebie. W obecności hydrożeli wskaźnik kiełkowania rzeżuchy wzrasta do 278%, a długość korzeni zwiększa się do 300% w porównaniu z kontrolą bez hydrożeli.

Podziękowanie: Amerykańska Narodowa Akademia Nauk (umowa nr PAN.BFB.S.BWZ.331.022.2023 „Biokompatybilne hydrożele hybrydowe z funkcjonalnymi wypełniaczami nieorganicznymi do wspomagania wegetacji roślin”)



Usuwanie niejonowych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych za pomocą biowęgla aktywnych

Karina Tokarska¹, Małgorzata Wiśniewska¹, Piotr Nowicki²

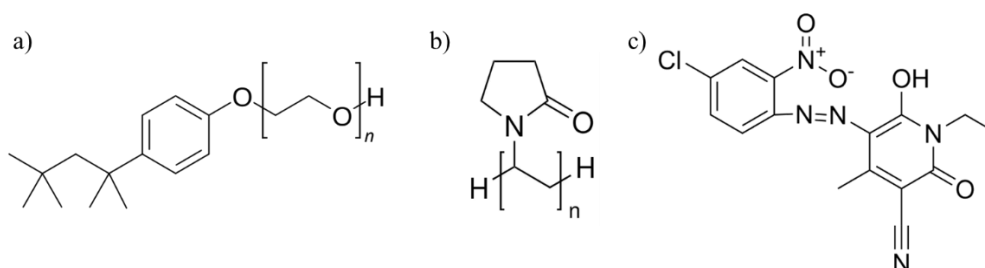
¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych,
Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

karina.tokarska@mail.umcs.pl

Biowęgłe aktywne są obecnie jednymi z najczęściej wykorzystywanych adsorbentów, a zainteresowanie nimi systematycznie wzrasta. Zawdzięczają to swoim unikalnym właściwościom fizykochemicznym. Przy odpowiednio dobranej procedurze aktywacji charakteryzują się one wysoce rozwiniętą powierzchnią właściwą, na której występują liczne grupy funkcyjne o charakterze kwasowo-zasadowym oraz rozbudowaną i polidispersyjną strukturą porową. Co istotne, sam proces wytwarzania tych materiałów świetnie wpisuje się w zagadnienia zielonej chemii, ponieważ są one otrzymywane z biomasy, która stanowi zazwyczaj materiał odpadowy.

Niniejsze badania poświęcono otrzymaniu serii biowęgla aktywnych z pozostałości po przetwarzaniu owoców głogu, jarzębiny i bzu czarnego. Rośliny te występują powszechnie na obszarze całej Polski i są cenione ze względu na właściwości lecznicze, co znajduje odzwierciedlenie w ich szerokim zastosowaniu w medycynie i ziołolecznictwie [1-3]. Prekursory poddano bezpośredniej aktywacji fizycznej z użyciem tlenku węgla(IV) jako czynnika aktywującego. Proces prowadzono w temperaturze 700 °C i 800 °C, przy zastosowaniu dwóch wariantów ogrzewania – konwencjonalnego lub mikrofalowego. W wyniku tych działań otrzymano łącznie 12 biowęgla aktywnych o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych, które następnie wykorzystano do adsorpcji niejonowych zanieczyszczeń organicznych z fazy wodnej. Wśród tych substancji znalazły się: surfaktant Triton X-100, polimer poli(winylopirolidon) oraz barwnik Disperse Yellow 211, których wzory strukturalne przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Wzór strukturalny: a) Tritonu X-100, b) poli(winylopirolidonu), c) Disperse Yellow 211.

Testy adsorpcyjne przeprowadzono metodą statyczną, a stężenie adsorbatów w roztworze wyznaczono na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych przy odpowiednich długościach fali. Dodatkowo dokonano charakterystyki otrzymanych biowęgla aktywnych, obejmującej analizę ich właściwości fizykochemicznych i elektrokinetycznych, które następnie skorelowano z efektywnością adsorpcji poszczególnych zanieczyszczeń. Przeprowadzone badania pozwoliły również na określenie wpływu parametrów procedury wytwarzania na właściwości otrzymanych materiałów węglowych.

1. D. Król, Post. Fitoter. 2011, 2, 122-126.
2. M. Olczyk, A. Geszprych, Post. Fitoter. 2017, 4, 278-285.
3. J.R. Mroczek, K. Mroczek, Aura. 2020, 4, 8-11.

Analiza właściwości sorpcyjnych ekologicznych materiałów w kontekście usuwania metali ciężkich ze środowiska wodnego

Agnieszka Tomczyk-Nazarczuk¹, Desmond Kwayela Sama¹, Olena Siryk¹,
Justína Vitková², Katarzyna Szewczuk-Karpisz¹

¹Instytut Agrofizyki im. Bodhana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk, Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

²Instytut Hydrologii Słowackiej Akademii Nauk, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratysława, Słowacja

atomczyk@ipan.lublin.pl

Degradacja jakości gleb, objawiająca się obniżeniem ich właściwości użytkowych, stanowi jedno z kluczowych wyzwań współczesnej agroekologii i ochrony środowiska. Jednym z głównych czynników przyczyniających się do tego zjawiska jest emisja zanieczyszczeń przemysłowych, zawierających toksyczne substancje chemiczne, w tym metale ciężkie. Te trwałe zanieczyszczenia przenikają do profilu glebowego głównie poprzez depozycję atmosferyczną, a także w wyniku stosowania agrochemikaliów. Akumulacja metali ciężkich prowadzi do zaburzeń w obiegu pierwiastków, fitotoksyczności i dysfunkcji mikrobiologicznej, co skutkuje spadkiem produktywności agroekosystemów. W niniejszym badaniu uwagę poświęcono miedzi (Cu), która – choć pierwotnie pełni istotne funkcje jako mikroelement niezbędny dla roślin i mikroorganizmów – w nadmiernych ilościach staje się czynnikiem toksycznym. Obecność Cu w glebie może prowadzić do wtórnego skażenia wód powierzchniowych i podziemnych. W odpowiedzi na zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi, rozwijane są różne metody remediacji. Wśród nich szczególne znaczenie przypisuje się procesowi adsorpcji, który jest uznawany za jedną z najbardziej efektywnych i wszechstronnych technologii usuwania metali ciężkich z zanieczyszczonych gleb. Adsorpcja charakteryzuje się niskimi kosztami operacyjnymi i prostotą wdrożenia. Istotną rolę odgrywa dobór odpowiedniego materiału sorpcyjnego – zarówno pod względem pojemności sorpcyjnej, jak i przyjazności środowiskowej. W ostatnich latach rośnie zainteresowanie wykorzystaniem sorbentów np. biowęglu, biowęglu modyfikowanego oraz hydrożelu. Biowęgiel to materiał węglowy o wysokiej powierzchni właściwej i zawartości grup funkcyjnych, uzyskiwany w wyniku pirolizy biomasy. Jego struktura sprzyja kompleksowaniu metali ciężkich i stabilizacji materii organicznej w glebie. Jednak ich właściwości są często niewystarczające, co uzasadnia potrzebę ich modyfikacji. Natomiast hydrożele to trójwymiarowe, usieciowane struktury polimerowe o wysokiej zdolności do absorpcji wody, tworzone z polimerów naturalnych lub syntetycznych. Dzięki obecności grup hydrofilowych, wykazują one zdolność do wiązania metali ciężkich. W rolnictwie hydrożele pełnią podwójną funkcję: jako systemy kontrolowanego uwalniania wody i agrochemikaliów oraz jako nośniki sorpcyjne wspomagające procesy remediacji. Ich zastosowanie może poprawiać strukturę gleby, zwiększać retencję wody i przyczyniać się do zmniejszenia strat składników odżywczych w wyniku wypłukiwania. Pojawia się coraz więcej doniesień o możliwości synergicznego wykorzystania biowęglu i hydrożeli. Wspólne ich zastosowanie pozwala łączyć właściwości fizykochemiczne biowęglu z elastycznością i zdolnością do pęcznienia hydrożeli, co może przekładać się na poprawę skuteczności remediacji oraz długoterminową stabilność układu glebowego.

Celem badań było określenie i porównanie zdolności sorpcyjnych trzech materiałów względem jonów Cu. Pierwszym sorbentem jest biowęgiel wyprodukowany metodą pirolizy łusek słonecznika w temperaturze 650 °C. Kolejny obiekt badań to biowęgiel modyfikowany chemicznie za pomocą wodorotlenku amonu. Trzeci materiał to hydrożel otrzymany z alginianu sodowego i biowęglu. Porównanie tych trzech sorbentów ma na celu ocenę ich potencjału w remediacji gleb skażonych Cu oraz identyfikację optymalnych parametrów sorpcyjnych dla przyszłych zastosowań praktycznych.

Badania zostały sfinansowane w ramach polsko-słowackiego projektu wymiany osobowej na lata 2025-2026.

Modelowanie danych adsorpcyjnych oraz analiza interakcji farmaceutyków weterynaryjnych z powierzchnią zmodyfikowanych biowęgla

Desmond Kwayela Sama, Agnieszka Tomczyk-Nazarczuk, Katarzyna Szewczuk-Karpisz

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk, Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

atomczyk@ipan.lublin.pl

W ostatnich latach zanieczyszczenie środowiska farmaceutykami weterynaryjnymi staje się coraz poważniejszym problemem. Substancje te mogą przedostawać się do gleby na różne sposoby, głównie w wyniku nadmiernego ich stosowania podczas hodowli zwierząt. Poza zastosowaniami terapeutycznymi farmaceutyki są również dodawane do pasz jako stymulatory wzrostu i środki poprawiające wykorzystanie paszy. W Unii Europejskiej corocznie stosuje się kilka tysięcy ton leków weterynaryjnych, których obecność w odchodach zwierząt prowadzi do zanieczyszczenia gleby i wód oraz sprzyja rozwojowi lekoopornych szczepów mikroorganizmów (Serwecińska, 2020).

Badania wykazały, że tylko niewielka część farmaceutyków weterynaryjnych jest metabolizowana przez organizmy zwierząt gospodarskich i domowych. Przykładowo, linkomycyna ulega metabolizmowi jedynie w 32% (Li i in., 2019). Linkomycyna należy do grupy antybiotyków linkozamidowych i jest szeroko stosowana w produkcji trzody chlewnej. Częsteczka ta wykazuje wysoką trwałość środowiskową, co wynika z obecności stabilnych struktur chemicznych, takich jak pierścien piranozowy, amidowy i pirolidynowy (Matamoros i in., 2022).

Adsorpcja stanowi skuteczną metodę usuwania tego typu zanieczyszczeń. Jest to proces oparty na specyficznych interakcjach pomiędzy powierzchnią adsorbentu a zaadsorbowanymi związkami, który cechuje się wysoką selektywnością i nie wymaga zaawansowanej aparatury. W ostatnich latach intensywnie rozwijane są nowe materiały adsorpcyjne, w tym biowęglie – porowate materiały węglowe otrzymywane z biomasy. Biowęgla charakteryzują się zwykle dobrą zdolnością adsorpcyjną wobec związków organicznych, są tanie i przyjazne dla środowiska. Jednak ich właściwości teksturalne oraz fizykochemiczne są często niewystarczające, co uzasadnia potrzebę ich modyfikacji.

Celem niniejszych badań było określenie zdolności adsorpcyjnych chemicznie modyfikowanych biowęgla względem linkomycyny. Biowęgla otrzymano w procesie pirolizy kolb kukurydzianych oraz wytlóków rzepakowych w temperaturze 700 °C. Modyfikację przeprowadzono przy użyciu wodorotlenku amonu. Dane eksperymentalne dotyczące procesu adsorpcji opisano za pomocą modeli kinetycznych oraz izoterm równowagowych.

Najlepsze dopasowanie do danych doświadczalnych uzyskano dla modelu kinetycznego pseudo drugiego rzędu oraz izoterm Redlicha-Petersona. Mechanizm adsorpcji linkomycyny opierał się głównie na tworzeniu wiązań wodorowych oraz oddziaływaniach typu donor–akceptor pomiędzy grupami funkcyjnymi obecnymi na powierzchni adsorbentu a cząsteczkami farmaceutyku. Ponadto możliwe były również oddziaływania typu π – π elektron–donor–akceptor między pierścieniami aromatycznymi linkomycyny a powierzchnią biowęgla. Oba zmodyfikowane biowęgla wykazały wyższą zdolność adsorpcji linkomycyny w porównaniu do ich niemodyfikowanych odpowiedników, przy czym największą efektywność adsorpcyjną odnotowano dla zmodyfikowanego biowęgla otrzymanego z kolb kukurydzy.

Wyniki wskazują, że zmodyfikowane biowęgla mogą być skutecznie wykorzystywane jako przyjazne dla środowiska adsorbenty do usuwania farmaceutyków weterynaryjnych z zanieczyszczonych środowisk.

1. L., Serwecińska, Water 2020, 12 (12), 3313.
2. P. Li et al., Molecules 2019, 24, 4465.
3. V. Matamoros et al., Environ. Res. 2022, 215 (1), 114237.

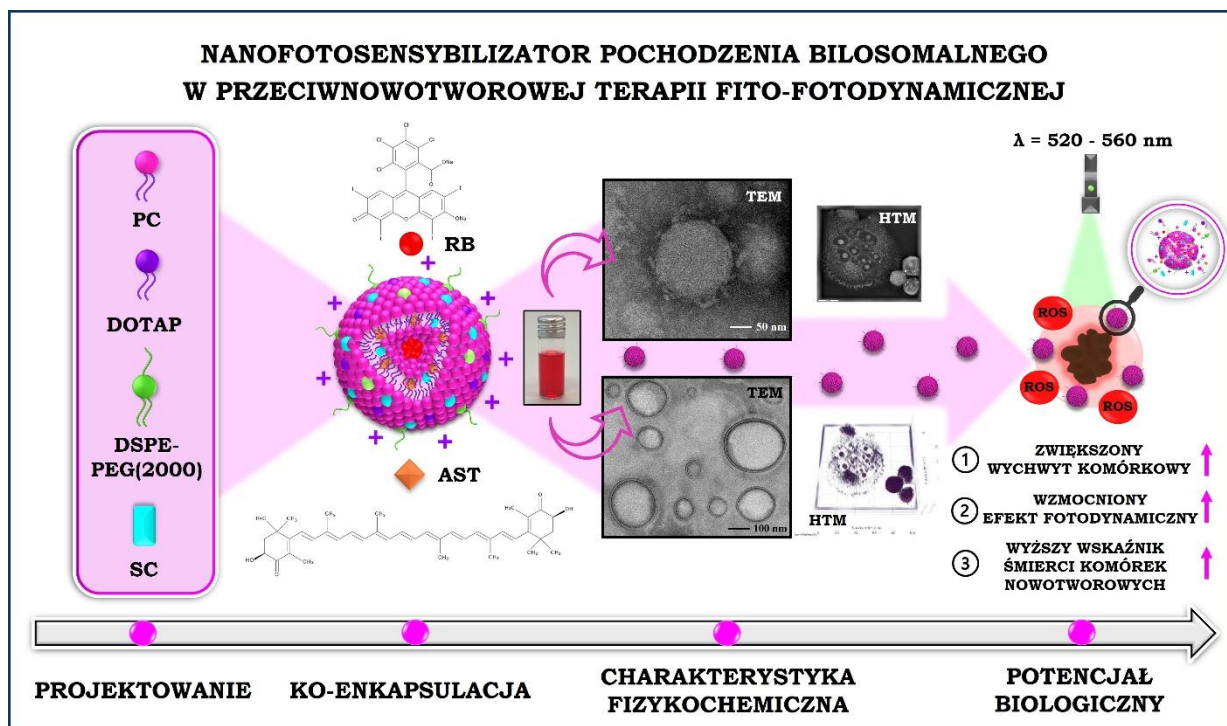
PEGylowane bilosomy o dodatnim ładunku jako innowacyjna platforma do zastosowań biomedycznych

Ewelina Waglewska^a, Julita Kulbacka^b, Urszula Bazylińska^a

^aKatedra Chemii Fizycznej i Kwantowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska

^bKatedra i Zakład Biologii Molekularnej i Komórkowej, Wydział Farmaceutyczny,
Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich, Borowska 211A, 50-556 Wrocław

ewelina.waglewska@pwr.edu.pl



Pomimo postępów w diagnostyce i leczeniu, nowotwory wciąż stanowią jedno z największych wyzwań współczesnej medycyny. Celem niniejszych badań było zaprojektowanie biokompatybilnej nanoplatformy nowej generacji typu “stealth” (tzw. bilosomów), przeznaczonej do transdermalnego dostarczania anionowego barwnika ksantenowego o działaniu fotouczulającym (róż bengalski, RB) i naturalnego związku aktywnego (astaksantyny) o silnych właściwościach przeciwnowotworowych. Otrzymana formuła bilosomalna charakteryzuje się nanometrycznym rozmiarem ($D_H < 100 \text{ nm}$), niskim współczynnikiem polidispersyjności ($PDI < 0,3$), sferycznym kształtem, dodatnio naładowaną powierzchnią ($\zeta > +40 \text{ mV}$) oraz wysoką stabilnością koloidalną. Wyniki badań biologicznych *in vitro* przeprowadzone na dwóch ludzkich liniach komórkowych czerniaka skóry (A375 i Me45) wykazały, że podwójnie załadowane bilosomy (po naświetlaniu próbek światłem zielonym o długości fali w zakresie 520-560 nm), powodują znaczny spadek aktywności metabolicznej mitochondriów, tj. zmniejszenie żywotności komórek $< 35\%$ w stosunku do kontroli. Co istotne, nasze eksperymenty potwierdziły, że opracowana nanoplatforma jest nietoksyczna względem komórek prawidłowych linii keratynocytów ludzkich (HaCaT), co stanowi o jej wysokim potencjale aplikacyjnym (Waglewska *et al.* *Nanotechnol. Sci. Appl.* 2025, submitted, ID: 531026).

Podziękowanie: Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na realizację projektu SONATA BIS13 [UMO2023/50/E/ST4/00603] oraz częściowo w ramach środków z dotacji statutowej Katedry i Zakładu Biologii Molekularnej i Komórkowej [SUBZ.D260.24.076] Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu.

Naturalne kosmetyki do higieny, wytworzone z wykorzystaniem idei ekstrakcji pożyczkowej, zawierające substancje bioaktywne wyizolowane z wyłóków z winogron

Wiktoria Orzechowicz¹, Joanna Fleszer¹, Paulina Wnuk¹, Izabela Bonk-Barbara¹,
Maciej Zegarski², Zofia Hordyjewicz-Baran¹, Tomasz Wasilewski^{*1,3}

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia",
Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle*

²*Onlybio.life S.A., Hechlińskiego 4, 85-825 Bydgoszcz*

³*Uniwersytet Radomski im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Chrobrego 7, 26-600 Radom
tomasz.wasilewski@urad.edu.pl*

Współczesne trendy w przemyśle kosmetycznym kierują uwagę konsumentów w kierunku produktów, które oprócz funkcjonalności charakteryzują się naturalnym składem, atrakcyjną formą oraz wysokim poziomem bezpieczeństwa dla zdrowia ludzi. Kluczową rolę odgrywają także działania związane z zrównoważonym rozwojem i ochroną środowiska.

W ramach najnowszych badań zastosowano innowacyjny proces wytwarzania kosmetyków, wykorzystujący tzw. koncepcję ekstrakcji pożyczkowej (ang. "Loan Extraction", LE). Proces może być dedykowany m.in. do wytwarzania naturalnych produktów opartych na ekstraktach roślinnych [1,2]. W procesie ekstrakcji wykorzystywane są wyłącznie komponenty zapożyczone z docelowego produktu. Wykorzystanie koncepcji ekstrakcji pożyczkowej na etapie wytwarzania preparatów kosmetycznych nie generuje żadnych dodatkowych składników w formulacji. Surowcem roślinnym zastosowanym w badaniach procesu ekstrakcji były wyłoki z winogron, będące produktem ubocznym procesu winiarskiego.

Uzyskane rezultaty pozwoliły na ocenę wpływu składu preparatów na kluczowe parametry funkcjonalne kosmetyków. Wykazano, że kosmetyki otrzymane na bazie wytworzonych ekstraktów, zawierają cenne składniki bioaktywne oraz wykazują zmniejszony potencjał drażniący w porównaniu do produktów bez zawartości ekstraktów.

Proces wytwarzania kosmetyków zweryfikowano w warunkach operacyjnych. Wyniki przeprowadzonych badań stanowią cenną wskazówkę dla technologów, projektujących skład naturalnych kosmetyków przeznaczonych do higieny, promując rozwiązania przyjazne środowisku i zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju.

Podziękowanie: Projekt FENG.02.07-IP-05-0439/23 jest realizowany w ramach działania FENG.02.07 Proof of Concept Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków 2. Priorytetu Programu Fundusze Europejskie dla Nowoczesnej Gospodarki 2021-2027 (FENG).

1. T. Wasilewski, Z. Hordyjewicz-Baran, M. Zarębska, N. Stanek, E. Zajszy-Turko, M. Tomaka, T. Bujak, Z. Nizioł-Lukaszewska, *Molecules* 2022, 27, 2444.

2. Z. Hordyjewicz-Baran, T. Wasilewski, M. Zarębska, N. Stanek-Wandzel, E. Zajszy-Turko, M. Tomaka, M. Zagórska-Dziok, *Applied Sciences* 2024, 14, 1420–1440.

Badanie mechanizmów stabilności wodnych suspensji biowęgla aktywnych uzyskanych z łupin orzecha włoskiego w obecności karboksymetylocelulozy

Małgorzata Wiśniewska^{1*}, Piotr Nowicki², Teresa Urban¹, Iwona Ostolska¹,
Zhanar Kassymova³, Nazira Berikbol³, Alfira Sabitova³

¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych,
Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin,

²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

³Shakarim University, Department of Chemistry and Ecology, Semey, Kazakhstan

malgorzata.wisniewska@mail.umcs.pl

W obliczu zmian klimatycznych i rosnącego zanieczyszczenia środowiska, konieczne stało się poszukiwanie alternatywnych rozwiązań technologicznych opartych na koncepcji zielonej chemii. Jednym z głównych jej założeń jest pozyskiwanie surowców naturalnych, które w łatwy i przystępny kosztowo sposób można wykorzystać w procesach technologicznych, takich jak np. oczyszczanie wód i ścieków. W związku z tym przeprowadzone badania były skoncentrowane na wytworzeniu czterech biowęgla aktywnych z łupin orzecha włoskiego, a także wykorzystaniu jako adsorbentu karboksymetylocelulozy (CMC), która została wyizolowana z odpadów drewna sosnowego. Zastosowanie biomasy odpadowej do uzyskania zarówno materiałów węglowych, jak i związku wielkocząsteczkowego wpisuje się doskonale w koncepcje zrównoważonego rozwoju oraz gospodarki o obiegu zamkniętym.

Łupiny orzecha włoskiego (O) poddano aktywacji fizycznej (F) przy użyciu CO₂ oraz chemicznej (C) z wykorzystaniem H₃PO₄, stosując dwie metody obróbki termochemicznej, mianowicie ogrzewanie konwencjonalne (K) i mikrofalowe (M). W wyniku tych procesów uzyskano następujące biowęgla aktywne: OFK, OFM, OCK i OCM. W kolejnym etapie scharakteryzowano właściwości stabilnościowe, powierzchniowe, elektrokinetyczne i agregacyjne wodnych suspensji materiałów węglowych bez oraz w obecności karboksymetylocelulozy. Biopolimer otrzymano z odpadów drewna sosnowego (*Pinus sylvestris* L.) z wykorzystaniem metody suspensyjnej [1]. Charakteryzował się on następującymi parametrami fizykochemicznymi: średnia wagowo masa cząsteczkowa 181 kDa, zawartości grup karboksymetylowych 21,2 ± 0,4%, stopień polimeryzacji 750 ± 20 oraz pK_a ok. 4,3 [2].

Pomiary stabilności wodnych suspensji biowęgla aktywnych z dodatkiem karboksymetylocelulozy wskazały na stabilizujący efekt CMC w odniesieniu do cząstek materiałów węglowych. Dodatkowo, wykazano, że największy efekt poprawy stabilności suspensji zaobserwowano dla biowęgla OCM w obecności CMC w pH 3, co związane jest z efektywnym odpychaniem elektrosterycznym cząstek pokrytych makrocząsteczkami o najbardziej skłębionej konformacji. Stwierdzono także, że biowęgla aktywne uzyskane na drodze aktywacji fizycznej tworzą agregaty o większych średnich rozmiarach niż biowęgla otrzymane w następstwie aktywacji chemicznej. Co więcej, adsorpcja biopolimeru CMC powoduje zmiany w strukturze podwójnej warstwy elektrycznej, co przejawia się obniżeniem gęstości ładunku powierzchniowego i potencjału dzeta cząstek biowęgla aktywnych rozproszonych w fazie wodnej, w porównaniu do analogicznych układów bez biopolimeru.

1. Zh. S. Kassymova, N. N. Berikbol, V. I. Markin, L. K. Orazzhanova, A. S. Seitkan, News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series Chemistry and Technology. 2024, 3, 113.

2. A. M. Piras, A. Fabiano, S. Sartini, Y. Zambito, S. Braccini, F. Chiellini, A. G. Cataldi, F. Bartoli, A. Fuente, P. A. Erba, Polymers. 2019, 11, 1615.

Wykorzystanie węgla aktywnych otrzymanych z wysłodków buraczanych do usuwania związków organicznych z układów wodnych

Robert Wolski, Laura Śliwa, Robert Pietrzak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,

ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

W gospodarstwach domowych oraz w przemyśle używamy wiele różnych substancji. Mają one wspólną nazwę. Nazywamy je farmaceutykami i produktami użytku osobistego (Pharmaceuticals and Personal Care Products w skrócie PPCP's). Obejmują one produkty konsumenckie, takie jak środki dezynfekujące, substancje zapachowe, filtry przeciwsłoneczne i kosmetyki, suplementy diety, środki diagnostyczne, a także leki na receptę oraz bez recepty. Część z nich ma krótki okres półtrwania w wodzie i występuje w śladowych stężeniach ale są one uważane za pseudo-trwałe zanieczyszczenia. Wynika to z faktu, że ich powszechne i częste stosowanie przez wiele osób powoduje ciągłe zrzuty do środowiska, przez co są stale obecne w środowisku i mogą ulegać bioakumulacji. Przykładem mogą być szeroko dostępne bez recepty oraz powszechnie stosowane niesteroidowe leki przeciwzapalne – ibuprofen, ketoprofen czy paracetamol. Pozostałości tych substancji stanowią zagrożenie dla środowiska, które należy usunąć bądź zneutralizować. Do usuwania stosowane są różnego rodzaju sorbenty, przy czym najkorzystniejsze są te, które są efektywnie usuwają określone substancje oraz tanie w produkcji.

Wysłodki buraczane stanowią produkt uboczny, uzyskiwany w wyniku procesu wysładzania buraków cukrowych. Zastosowanie ich skupia się przede wszystkim na wykorzystywaniu jako wysokoenergetyczne pasze dla zwierząt hodowlanych. Surowiec ten stanowi cenny rodzaj biomasy ze względu na wysoką zawartość składników węglowodanowych a szczególnie lignin. Obecność ligniny, w szczególności jej jednostek aromatycznych oraz wiązań eterowych, ma istotny wpływ na zachowanie się materiału podczas aktywacji prekursora.

Celem pracy było otrzymanie adsorbentów węglowych z materiału odpadowego jakim jest pelet z wysłodków buraczanych i zastosowanie ich w procesie usuwania ibuprofenu z roztworów wodnych. Adsorbenty otrzymano na drodze aktywacji chemicznej stosując jako czynnik aktywujący węglan potasu.

Materiały wyjściowe zaimpregnowano węglanem potasu w stosunku wagowym prekursor : czynnik aktywujący 1:1 oraz 1:2. Następnie otrzymane prekursory poddano aktywacji chemicznej w piecu rurowym. Temperatura aktywacji wynosiła 800°C i była prowadzona w atmosferze azotu. Przepływ gazu wynosił 330 ml/min a czas aktywacji wynosił 60 minut z narostem temperatury 10 min/min.

Otrzymane węgle aktywne zostały poddane charakterystyce fizykochemicznej powierzchni. Przeprowadzono również badania adsorpcyjne ibuprofenu z roztworów wodnych.

Badania wykazały, że pelet z wysłodków buraczanych może być wykorzystany jako prekursor adsorbentów węglowych. W przypadku aktywacji chemicznej prekursora węgle aktywne wykazują wysoką efektywność w usuwaniu ibuprofenu z roztworów wodnych. Charakteryzują się także dużą wartością powierzchni właściwej oraz korzystnymi parametrami fizykochemicznymi powierzchni.

Saponina – naturalny surfaktant

Anna Zdziennicka¹, Katarzyna Szymczyk¹, Bronisław Jańczuk¹

¹*Katedra Zjawisk Międzyfazowych, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, Lublin*

anna.zdziennicka@mail.umcs.pl

Saponiny (z łac. sapo – mydło) – surfaktanty występujące naturalnie m. in. w mydlnicy lekarskiej, nagietku, winorośli, bluszczu pospolitym, naparstnicy, oliwkach i aloesie. Częsteczki saponin zbudowane są z hydrofilowych glikonów (jednostki cukrowe) przyłączonych do hydrofobowych aglikonów. Podobnie jak klasyczne surfaktanty stosowane są w kosmetykach, detergentach oraz środkach spożywczych. Saponiny wykazują także aktywność antynowotworową, antybakteryjną, przeciwzapalną oraz sprzyjają obniżeniu poziomu cholesterolu dzięki czemu wchodzi w skład niektórych terapeutyków [1-3].

Właściwości fizykochemiczne saponin mogą różnić się w zależności od rodzaju źródła z jakiego zostały pozyskane (gatunek rośliny, miejsce uprawy, część rośliny) oraz metody zastosowanej do ich wyizolowania [4]. Biorąc to pod uwagę zbadano właściwości saponin otrzymanych na drodze ekstrakcji wodnej z kłącza *Saponaria officinalis*. Badania te oparto na pomiarach napięcia powierzchniowego, gęstości i przewodności wodnych roztworów ekstraktu saponin (ASSE) [5]. Właściwości zwilżające saponin określono na podstawie kątów zwilżania ASSE na powierzchni modelowych ciał stałych: politetrafluoroetylen (PTFE), polimetakrylanu metylu (PMMA) i kwarcu.

Na podstawie otrzymanych izoterm napięcia powierzchniowego wyznaczono nadmiarowe stężenie powierzchniowe Gibbsa saponin na granicy faz roztwór-powietrze oraz minimalną powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę saponin na tej granicy faz. Wyznaczono również składowe napięcia powierzchniowe zaproponowanej modelowej cząsteczki saponiny biorąc pod uwagę kąty zwilżania dla wody, formamidu i diidometanu otrzymanych na powierzchni warstwy saponiny.

W oparciu o zmierzone kąty zwilżania wyznaczono krytyczne napięcie zwilżania ciał stałych i porównano z ich napięciem powierzchniowym. Analiza wartości nadmiarowego stężenia powierzchniowego Gibbsa na granicy faz ciało stałe-roztwór otrzymanych ze zmodyfikowanego równania izoterm Gibbsa pozwoliła na stwierdzenie, że adsorpcja saponin na granicy faz PTFE-roztwór jest porównywalna do tej na granicy faz roztwór-powietrze. Wyznaczono również wartości standardowej swobodnej energii micelizacji i adsorpcji saponin na granicy faz ciecz-gaz oraz ciało stałe-ciecz, z których wynika, że nie zależą one od rodzaju ciała stałego.

1. Z. Nizioł-Łukaszewska, T. Bujak, J. Surf. Deterg. 21 (2018) 767.
2. S. Man, W. Gao, Y. Zhang, L. Huang, C. Liu, Fitoterapia 81 (2010) 703.
3. Y. Tamura, M. Miyakoshi, M. Yamamoto, Y. Tamura, M. Miyakoshi, M. Yamamoto, in: Alternative Medicine, IntechOpen, 2012.
4. S. Rai, A. Kafle, H.P. Devkota, A. Bhattarai, Heliyon 9 (2023) e15807.
5. A. Zdziennicka, K. Szymczyk, B. Jańczuk, K. Wojciechowski, E. Kobylska, J. Mol. Liquids (2025) 2848.

67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



S12
**DYDAKTYKA
I HISTORIA
CHEMII**

80 lat chemii w powojennym WrocławiuJacek Wojaczyński*Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50 383 Wrocław**jacek.wojaczynski@uwr.edu.pl*

Dzień 15 listopada 1945 roku uznawany jest za symboliczny początek działalności polskich uczelni wyższych w powojennym Wrocławiu. Dzięki wysiłkowi pionierów, wśród których znaczącą rolę odgrywali uczeni wywodzący się z przedwojennych uczelni lwowskich, udało się rozpocząć kształcenie studentów na Uniwersytecie i Politechnice we Wrocławiu, w tym również na kierunku chemicznym.

Dziś, po osiemdziesięciu latach, stolica Dolnego Śląska jest jednym z najważniejszych w Polsce centrów akademickich – ośrodkiem prowadzenia badań naukowych oraz działalności dydaktycznej w zakresie nauk chemicznych. Podczas wykładu przedstawiona zostanie historia poszczególnych instytutów i wydziałów oraz sylwetki postaci zasłużonych dla wrocławskiej chemii.



Rola eksperymentów w rozwoju uczniów i w nowej podstawie programowejPaweł Bernard*Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, Zakład Dydaktyki Chemii**pawel.bernard@uj.edu.pl*

W ostatnich latach obserwuje się spadek zainteresowania uczniów naukami przyrodniczymi i ścisłymi na wszystkich etapach edukacji. Według danych CKE[1] liczba uczniów przystępujących do egzaminu maturalnego z chemii w ciągu ostatnich 10 lat spadła o 1/3, a efekt ten nie jest spowodowany czynnikiem demograficznym. Ponadto, średni wynik egzaminu maturalnego z chemii w 2024 wynoszący 38% (mediana 33 %) stwarza wizerunek chemii jako trudnego przedmiotu szkolnego. Nie powinien zatem dziwić nikogo fakt, że jednym z celów prowadzonej obecnie reformy edukacji jest zmiana wizerunku chemii i przedmiotów przyrodniczych oraz zainteresowanie uczniów tymi przedmiotami m.in. poprzez wprowadzenie metod nauczania bazujących na samodzielnym dociekaniu wiedzy przez uczniów. Takie rozwiązanie jest obecnie stosowane przez wiele podmiotów realizujących programy mające na celu popularyzację wiedzy tj. „Nauka dla Społeczeństwa”. Przykładem jest realizowany na Wydziale Chemii UJ projekt „Odkrywaj z nami chemię” [2]. Jego odbiorcami są uczniowie klas 8 szkół podstawowych i klas 3 szkół ponadpodstawowych, którzy uczestniczą w warsztatach prowadzonych w laboratoriach Wydziału. Podczas zajęć uczniowie samodzielnie wykonują eksperymenty z tematów: „Reakcje strącaniowe”, „Tajniki rozdziału mieszanin”, „Źródła światła i ciepła”, „Badanie działania emulgatorów”, „Reakcje kwasowo-zasadowe”, „Reakcje utleniania-redukcji”. Podczas wykładu zostaną przedstawione założenia nowej podstawy programowej dla szkół podstawowych, specyfika metody samodzielnego dociekania wiedzy przez uczniów oraz wnioski z wykorzystania tej metod podczas ww. warsztatów.

Podziękowanie: Projekt „Odkrywaj z nami chemię” uzyskał dofinansowanie ze środków budżetu państwa w ramach programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego pod nazwą „Nauka dla Społeczeństwa II” nr projektu NdS-II/ SP/0079/2024/01. Kwota dofinansowania 999 900,00 zł stanowiąca całkowitą wartość projektu.

1. <https://cke.gov.pl>
2. https://zdch.uj.edu.pl/pl_PL/odkrywaj-z-nami-chemie



Jak kształcić w zakresie chemii by dobrze przygotować do egzaminu maturalnego, studiowania i wyzwań gospodarki i przemysłu?

Maria Korabik,^a Robert Zakrzewski,^b Michał Kobylka,^a Iwona Rutkowska^c

^{a)}Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,

^{b)}Centralna Komisja Egzaminacyjna, ul. Lewartowskiego 6, 00-190 Warszawa,

^{c)}Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ul. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław

maria.korabik@uwr.edu.pl

Wykład będzie miał formę interaktywną, której celem jest dyskusja uczestników, w tym nauczycieli chemii, którzy będą uczestniczyć online w obradach sekcji.

Jest wiele problemów, o których warto rozmawiać i dzielić się doświadczeniami.

Spróbujemy odpowiadać na pytania:

1. Jak radzą sobie nauczyciele chemii z szkołach podstawowych?
2. Na jakie trudności napotykają nauczyciele szkół ponadpodstawowych?
3. Co mówią statystyki z ostatnich lat o wynikach egzaminu maturalnego z chemii?
4. Z jakim typem zadań radzą sobie uczniowie słabo lub nie radzą?
5. Jak czytać wyniki egzaminacyjne?
6. Jakie są wnioski z prac w Kolegium Arbitrażu Centralnej Komisji Egzaminacyjnej?
7. Czy studenci pierwszego roku studiów chemicznych są przygotowani do studiowania?
8. Jakie są oczekiwania pracodawców w stosunku do absolwentów studiów?
9. Jakie aktywizujące metody wprowadzać w kształceniu na każdym etapie edukacji?
10. Jak wygląda w skali kraju sytuacja kształcenia do zawodu nauczyciela chemii?

Liczba pytań nie jest zamknięta. Nauczyciele lubią rozmawiać i wymieniać się spostrzeżeniami, proszą o spotkania na organizowanych konferencjach, bo “wszyscy wiedzą wszystko”.

Uczymy się wszyscy przez całe życie, i jak twierdzi H. Ford, cyt.:

“Ktokolwiek przestaje się uczyć jest stary, niezależnie od dwudziestki lub osiemdziesiątki”



Zajęcia laboratoryjne o wodzie i jej niezwykłych roztworach dla słuchaczy Uniwersytetu Otwartego UW

Agnieszka Siporska, Anna Makowska

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Laboratorium Dydaktyki Chemii

milew@chem.uw.edu.pl

Uniwersytet Warszawski w ramach powstałego w 2008 roku Uniwersytetu Otwartego propaguje ideę edukacji przez całe życie. Zapewnia on słuchaczom możliwość uczestniczenia w różnorodnych zajęciach prowadzonych przez pracowników naukowych i dydaktycznych Uniwersytetu Warszawskiego. Oferta programowa kursów skierowana jest do osób, które ukończyły 16 lat i zawiera propozycje z różnych dziedzin nauki, podzielone na sześć kategorii. Jedną z nich jest grupa kursów pod nazwą „Nauka i środowisko”.

Zaproponowany przez nas kurs był odpowiedzią na zapotrzebowanie słuchaczy, którzy zgłaszali wolę uczestnictwa w zajęciach dotyczących „Chemii wokół nas”. Celem ogólnym zaproponowanych zajęć było nabycie przez Słuchaczy wiedzy dotyczącej wody, jej mieszanin i zjawisk chemicznych zachodzących z jej udziałem, które przebiegają wokół nas oraz wyrobienie umiejętności prawidłowego posługiwania się tą wiedzą.

Kurs prowadzony był w formie stacjonarnej, a zorganizowane przez nas zajęcia laboratoryjne dotyczące zagadnień związanych z niezwykłymi właściwościami wody i roztworów wodnych, obejmowały pięć następujących modułów tematycznych:

1. Woda – zwykły czy niezwykły rozpuszczalnik
2. Woda uwięziona w kryształach
3. Wody naturalne
4. Wody „chemiczne”
5. Niezwykłe roztwory wodne

Zajęcia dedykowane były pasjonatom eksperymentowania, oferowały 20 godzin pracy doświadczalnej w laboratorium chemicznym. Kursanci po zapoznaniu się z zasadami pracy w laboratorium, zaopatrzeni w środki ochrony osobistej, wykonali samodzielnie ok. 40 doświadczeń. Prowadzili obserwacje, wyciągali wnioski i uzupełniali przygotowane materiały.

Słuchacze mieli możliwość zbadania przyniesionych przez siebie próbek - od analizy własnej wody wodociągowej do tworzenia hydrolatów z przyniesionego materiału roślinnego. Każdy moduł zakończony był serią pytań, na które uczestnicy starali się samodzielnie odpowiedzieć.

Metodą weryfikacji efektów kształcenia dla chętnych słuchaczy był egzamin składający się z części teoretycznej i części eksperymentalnej.

Jedna czwarta uczestników zdecydowała się przystąpić do egzaminu uzyskując Certyfikat UOUW potwierdzający wiedzę i umiejętności zdobyte podczas zajęć na poprowadzonym przez nas kursie.



Projekt „Z chemią naprzód” jako wsparcie w rozwoju uczniów

Bożena Karawajczyk

*Zakład Dydaktyki I Popularyzacji Nauki, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański
bozena.karawajczyk@ug.edu.pl*

Od wielu lat Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego prowadzi zajęcia dla zainteresowanych szkół realizując przy tym jedną z misji uczelni, której celem jest „rozwój oferty edukacji pozaformalnej i popularyzacja nauki w otoczeniu zewnętrznym” [1]. Co więcej, od 2015 roku prowadzony jest także projekt Zdolni z Pomorza skierowany do uzdolnionych lub zainteresowanych chemią uczniów [2]. Każde z tych działań przyciąga młodzież zachęconą głównie przez szkoły lub ich opiekunów, czyli uczniów, których nauczyciele i bliscy są zainteresowani ich rozwojem. Postanowiono również dotrzeć z ofertą edukacyjną do młodzieży, która z różnych powodów nie spotyka się z takim wsparciem swojego otoczenia. W latach 2018 – 2019 zrealizowano projekt „Z chemią naprzód”, którego beneficjentami byli podopieczni placówek wsparcia dziennego, ośrodków zajmujących się wsparciem dzieci i młodzieży pochodzących z rodzin z problemami w wypełnianiu funkcji wychowawczych lub społecznych [3].

W projekcie przygotowano działania edukacyjne, których głównym celem było rozbudzenie ciekawości poznawczej i zainteresowań naukami przyrodniczymi, umożliwienie poznania środowiska akademickiego jako źródła idei oraz badań naukowych. Każdy uczestnik projektu wziął udział w pięciu warsztatach, wykładzie, zrealizował projekt, a na koniec miał możliwość wzięcia udziału w konkursie na najlepszą pracę na temat wymienionych działań. Warsztaty odbywały się w laboratoriach studenckich i kolejno na każdym z nich zwiększał się poziom aktywności badawczej uczniów. Podczas zajęć młodzież pracowała w grupach wypełniając przy tym karty pracy. Jedno ze spotkań odbyło się w pracowni komputerowej i w jego trakcie uczniowie poznali podstawy modelowania molekularnego. Inne działania edukacyjne, wykład, miał charakter konwersatoryjny, starano się na nim stworzyć taką atmosferę, aby uczestnicy odważyli się zadawać pytania i udzielać odpowiedzi na stawiane pytania. Obok opisanych aktywności, uczniowie przeprowadzili także projekty o różnej, interesującej ich tematyce. Do opieki nad projektami zaangażowano magistrantów, doktorantów i młodych pracowników Wydziału Chemii (posiadających kwalifikacje pedagogiczne), co sprawiło, że młodzież łatwiej wyrażała swoje potrzeby i zainteresowania w zakresie tematyki i sposobów realizacji projektów.

Należy zwrócić uwagę, że młodzież uczestnicząca w projekcie „Z chemią naprzód” nigdy nie była w gmachu uczelni wyższej i nie miała styczności z jej kadrami. Nie reprezentowała też takiej pewności siebie, jaką zazwyczaj posiadają młode osoby przybywające ze swoimi nauczycielami na zajęcia „standardowo” oferowane przez Wydział Chemii. Dlatego też pierwsze warsztaty były wspomagane dodatkowo przez studentów, uczestników modułu kształcenia nauczycielskiego, których celem było dodanie odwagi i ośmielenie uczestników projektu do podejmowania działań. Przy okazji studenci opowiadali o swojej drodze edukacyjnej i przekonywali o wartości, jaką daje edukacja. Część młodzieży, uczestników projektu, posiadała niskie aspiracje względem wykształcenia, nie sądziła, że mogłaby zdobyć wyższe kwalifikacje. Te nieformalne rozmowy i zachęty pozwoliły beneficjentom spojrzeć inaczej na swoją przyszłość, a otrzymane certyfikaty, poświadczenia pozwoliły niektórym zostać docenionym przez swoje otoczenie.

Projekt trwał przez rok i obejmował dwa semestry rozdzielone wakacjami. Istniała obawa, że po wakacjach uczniowie nie wrócą do placówek (co często miało miejsce) i tym samym do projektu. Jednak tak się nie stało. Uczestnicy, o ile nie wyjechali z Trójmiasta albo nie zostali umieszczeni w innych ośrodkach, wrócili by kontynuować zajęcia. Po zakończeniu projektu „Z chemią naprzód” organizowane były kolejne zajęcia, a największą popularnością cieszyły się warsztaty w laboratorium.

Projekt został sfinansowany przez NCBiR w ramach POWER na lata 2014 – 2020 w konkursie: Uniwersytet Młodego Odkrywcy

1. Strategia Uniwersytetu Gdańskiego:

https://bip.ug.edu.pl/sites/default/files/nodes/akty_normatywne/117668/files/strategia_2025_-_2030.pdf [02.06.2025]

2. <https://ug.edu.pl/zdolni-z-pomorza-2.0> [02.06.2025]

3. <https://chemia.ug.edu.pl/wspolpraca/popularyzacja-nauki/umo-z-chemia-naprzod> [02.06.2025]



Dydaktyka w dialogu: jak międzynarodowa współpraca w ramach projektu Erasmus+ kształtuje nowe kompetencje w nauczaniu o biomateriałach

Anna Wołowicz, Monika Wawrzekiewicz, Beata Podkościelna,
Marta Goliszek-Chabros, Łukasz Szajnecki, Przemysław Podkościelny

*Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, pl. Marii Curie Skłodowskiej 2,
20-031 Lublin, anna.wolowicz@mail.umcs.pl*

W okresie od 1 grudnia 2024 r. do 31 listopada 2025 r. na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej (UMCS) w Lublinie realizowany jest międzynarodowy projekt edukacyjny pt. "Improving teaching competencies in design of new generation biomaterials from wood waste" (BIOMAT, nr 2024-1-PL01-KA220-HED-000246133) finansowany przez Unię Europejską w ramach programu Erasmus+ "Cooperation partnerships in higher education (KA220-HED)". W utworzonym międzynarodowym konsorcjum partnerami UMCS są Królewski Instytut Technologiczny (KTH) w Sztokholmie (Szwecja) oraz Uniwersytet Św. Cyryla i Metodego (UKM) w Skopje (Macedonia). Celem projektu jest rozwój nowoczesnego podejścia do edukacji w zakresie zarządzania odpadami przemysłu celulozowo-papierniczego. Projekt BIOMAT wspiera podnoszenie kompetencji dydaktycznych kadry akademickiej i tworzenie nowatorskich treści kształcenia promujących ideę zrównoważonego rozwoju. Realizacja projektu umożliwiła intensyfikację międzynarodowej współpracy i wymianę doświadczeń między instytucjami partnerskimi, co stanowi istotną wartość w procesie doskonalenia edukacji wyższej w duchu proekologicznym.

Popularyzacja proekologicznego podejścia do przetwarzania odpadów w gronie międzynarodowego zespołu naukowców i specjalistów o ugruntowanym dorobku naukowym w temacie obróbki i przetwarzania biomasy lignocelulozowej pozwoliła na rozpowszechnienie tej idei nie tylko w gronie pracowników UMCS, KTH i UKM, ale również wśród studentów, uczniów i lokalnych społeczności. Warto nadmienić, że jednym z założeń projektu jest przeprowadzenie specjalistycznego kursu laboratoryjnego skierowanego do studentów wydziałów nauk ścisłych i przyrodniczych w Polsce, Szwecji i Macedonii oraz wszystkich zainteresowanych losem ochrony naszej planety. Projekt jest skierowany także do uczniów szkół średnich, którzy wezmą udział w warsztatach z przetwarzania i zagospodarowania odpadów zawierających biopolimery o szerokim spektrum aplikacji. W ramach projektu opracowane zostały innowacyjne materiały dydaktyczne takie, jak e-book, video-laboratoria, skrypty do ćwiczeń, e-testy i prezentacje multimedialne w języku angielskim oraz językach ojczystych partnerów projektu. Utworzone materiały dydaktyczne są udostępnione nieodpłatnie na stronie internetowej projektu pod adresem <https://www.umcs.pl/en/biomaterasmus.htm>.

Prelekcja ma na celu zaprezentowanie założeń, działań i rezultatów projektu edukacyjnego, który wspiera rozwój kompetencji dydaktycznych kadry akademickiej oraz pogłębia wiedzę studentów i uczniów w obszarze biomateriałów pochodzących z odpadów drzewnych. Podczas wystąpienia zostanie przedstawione, jak międzynarodowa współpraca oraz nowoczesne materiały dydaktyczne umożliwiają efektywne kształtowanie postaw proekologicznych i promowanie zrównoważonego rozwoju w szkolnictwie wyższym.

Podziękowanie: Praca powstała w ramach projektu „Improving teaching competencies in design of new generation biomaterials from wood waste”, nr: 2024-1-PL01-KA220-HED-000246133, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej: KA220-HED - Cooperation partnerships in higher education.



Wpływ pracy w 3D w rzeczywistej, rozszerzonej i wirtualnej rzeczywistości na obciążenie poznawcze związane z zmianą reprezentacji podczas tworzenia modeli cząsteczek chemicznych

Mária Babinčáková, Paweł Bernard

*Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, Zakład Dydaktyki Chemii
maria.babincakova@uj.edu.pl*

Coraz większa dostępność technologii informacyjno-komunikacyjnych, takich jak rzeczywistość rozszerzona (AR) i rzeczywistość wirtualna (VR), otwiera nowe perspektywy w edukacji chemicznej. Kluczowe jest jednak ocenienie skuteczności tych metod przed szerokim wdrożeniem w szkołach.

W omawianym badaniu porównano skuteczność nauczania chemii z wykorzystaniem różnych form prezentacji modeli chemicznych, tj. modelami w VR, AR, na ekranie komputera i tradycyjnymi modelami fizycznymi. Skuteczność metod oszacowano na podstawie wyników pre- i post-testów oraz pomiarów obciążenia poznawczego mierzonego metodami subiektywnymi – pytaniami ankietowymi, oraz metodami obiektywnymi – pomiarami zmienności rytmu serca (HRV) i elektroencefalografia (EEG).

Podczas prezentacji przedstawione zostaną wyniki badania pilotażowego, które przeprowadzono na grupie 89 uczniów z 5 szkół podstawowych. Uzyskane wyniki pozwoliły na weryfikację opracowanych narzędzi pomiarowych oraz scenariuszy zajęć prowadzonych z wykorzystaniem ww. modeli. Docelowo, wyniki badania mają dostarczyć informacji i rekomendacji odnośnie zastosowania technologii VR i AR w nauczaniu chemii na różnych poziomach edukacji.

Podziękowanie: Badania zrealizowane w ramach projektu nr 2022/45/P/HS6/04277 współfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki oraz programu ramowego Unii Europejskiej w zakresie badań naukowych i innowacji Horyzont 2020 na podstawie umowy nr 945339 w ramach działań „Marie Skłodowska-Curie”.



Sztafeta pokoleń w dydaktyce chemii

Hubert D. Bednarski.

VIII LO im. Władysława IV w Warszawie; V LO im. ks. J. Poniatowskiego w Warszawie.

hubertdaniel.bednarski@gmail.com

Współczesna edukacja chemiczna stawia przed nauczycielami wyzwania nie tylko w zakresie przekazywania wiedzy, lecz także w tworzeniu środowiska sprzyjającego długofalowemu rozwojowi uczniów oraz inspirowaniu ich do samodzielnych poszukiwań. Pracując jako nauczyciel chemii w dwóch liceach ogólnokształcących, staram się aktywnie realizować te cele poprzez działania, które wpisują się w ideę „sztafety pokoleń” w dydaktyce – tworzenia powiązań i kontynuacji między kolejnymi etapami edukacyjnymi.

Jednym z kluczowych filarów mojej pracy dydaktycznej jest kładzenie nacisku na samodzielne wykonywanie doświadczeń chemicznych przez uczniów podczas zajęć – dzięki temu rozwijają oni umiejętność obserwacji, wnioskowania oraz krytycznego myślenia. Aby rozszerzyć zasięg oddziaływania i zainteresować najmłodsze pokolenie uczniów naukami przyrodniczymi, stworzyłem konkurs chemiczno-ekologiczny dla uczniów szkół podstawowych. Konkurs odbywa się w murach liceum, dzięki czemu uczestnicy mają okazję zapoznać się z atmosferą szkoły średniej, a także doświadczyć pierwszych kontaktów z bardziej zaawansowaną edukacją chemiczną, co wzmacnia poczucie ciągłości i buduje zainteresowanie dalszą nauką chemii.

W ramach budowania międzypokoleniowej więzi edukacyjnej niezwykle ważna jest współpraca między uczniami różnych roczników. W mojej pracy obserwuję, jak starsi uczniowie chętnie dzielą się swoją wiedzą i doświadczeniem z młodszymi kolegami. Absolwent jednego z liceów, w którym uczę, powrócił do szkoły jako prowadzący koło olimpijskie z chemii, wspierając obecnych uczniów w przygotowaniach do Olimpiady Chemicznej. Również podczas zajęć laboratoryjnych starsi uczniowie często współpracują z młodszymi, tworząc zespoły zadaniowe, w których uczą się od siebie nawzajem. Taka forma współpracy wzmacnia więzi między rocznikami, rozwija kompetencje miękkie i wspiera ideę „sztafety pokoleń” w praktyce szkolnej.

Ważnym elementem systemowego wsparcia uczniów są także patronaty instytucji naukowych – Politechniki Warszawskiej oraz Instytutu Chemii Organicznej PAN – sprawowane nad liceami, w których pracuję. Dzięki tej współpracy uczniowie już na etapie szkoły średniej mają dostęp do wykładów, laboratoriów akademickich oraz kontakt z naukowcami, co znacząco zwiększa ich motywację i poziom przygotowania do dalszej edukacji.

Wszystkie te działania mają wspólny cel: stworzyć ścieżkę, w której uczniowie szkół podstawowych mogą płynnie przechodzić do liceum, a następnie do świata akademickiego, nie tracąc zapału ani motywacji. Tak budowana sztafeta pokoleń w edukacji chemicznej pozwala nie tylko lepiej przygotować uczniów do Olimpiady Chemicznej i studiów wyższych, ale przede wszystkim tworzy trwałą więź między uczniami, nauczycielami i środowiskiem naukowym, opartą na wspólnym zainteresowaniu i odpowiedzialności za przyszłość nauki.

Podziękowanie: mgr Małgorzata Dąbrowska, mgr Maciej Rusiecki – dyrektorzy szkół, którzy wspierają i umożliwiają rozwój mojej pracy dydaktycznej.



„I Ty zostaniesz Olimpijczykiem” o rozwijaniu chemicznych uzdolnień młodzieży z małych miejscowości

Agnieszka Siporska, Wanda Szelałowska

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Laboratorium Dydaktyki Chemii, asipor@chem.uw.edu.pl

Olimpiada Chemiczna, wanda@chem.uw.edu.pl

Już po raz piąty zostanie przeprowadzony projekt edukacyjny skierowany do młodzieży klas 8. szkół podstawowych z małych miejscowości obszaru całej Polski, którzy wykazują szczególne uzdolnienia w zakresie chemii.

Reprezentacja każdej szkoły składa się z czterech uczniów i nauczyciela chemii, który sprawuje nad nimi opiekę wychowawczą oraz uczestniczy w zajęciach. Pierwszeństwo udziału w projekcie mają szkoły podstawowe, które znajdują się w małych miejscowościach, leżących daleko od wydziałów chemicznych wyższych uczelni i nie posiadają szkolnych pracowni chemicznych.

Program przebiega zgodnie z opracowanym w 2013 roku i doskonalonym w kolejnych edycjach (2015 rok, 2017 rok, 2019 rok) autorskim programem. Każdy uczeń bierze udział w:

- zajęciach laboratoryjnych z różnych dziedzin chemii: analitycznej jakościowej, analitycznej ilościowej, nieorganicznej i organicznej,
- ćwiczeniach rachunkowych,
- zajęciach warsztatowych z psychologii,
- zajęciach z chemii jądrowej,
- grach dydaktycznych,
- spotkaniu z laureatami Olimpiady Chemicznej i medalistami Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej.

Program wieńczy turniej chemiczny, w którym biorą udział najlepsze drużyny.

Część zajęć prowadzona jest przez laureatów Olimpiady Chemicznej oraz medalistów Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej, co dodatkowo stymuluje uczniów, dając motywację do samokształcenia. Ten kompleksowy projekt pozwala uczestnikom na nawiązanie kontaktów z rówieśnikami o podobnych zainteresowaniach z różnych regionów Polski. Pracując w grupach uczniowie rozwijają umiejętność współpracy, a także dzielą się wiedzą i planowanymi ścieżkami kariery z uczestnikami o podobnych zainteresowaniach naukowych. Nauczyciele uczestniczący w projekcie, oprócz sprawowania opieki nad uczniami, zwiększają swe umiejętności metodyczne związane z wykorzystaniem metody naukowej, metody Polya, planowaniem i prowadzeniem zajęć laboratoryjnych, powodujących wzrost kreatywności uczniów.

Dla uczniów z małych miejscowości taki projekt to duża sprawa - napisała jedna z doświadczonych nauczycielek chemii kilka lat po zakończeniu udziału w jednej z poprzednich edycji projektu. Zarówno z informacji od niej, jak i wielu innych nauczycieli uczestniczących ze swoimi uczniami w poprzednich edycjach projektu, wynikało, że uczestniczący w zajęciach młodzi ludzie rozwijali swe zainteresowania chemią: brali udział w konkursach chemicznych, angażowali się w działalność popularyzatorską, kontynuowali edukację w klasach biologiczno-chemicznych renomowanych liceów, a później wybierali kierunki studiów związane z chemią.



Odkrywaj z nami chemię: warsztaty dla uczniów „Źródła światła i ciepła”Mária Babinčáková, Paweł Bernard*Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, Zakład Dydaktyki Chemii**maria.babincakova@uj.edu.pl*

Na posterze przedstawiono scenariusz zajęć warsztatowych pt. „Źródła światła i ciepła”. Warsztaty te realizowane są na Wydziale Chemii UJ w ramach realizacji projektu "Odkrywaj z nami chemię". Zajęcia adresowane są do uczniów klas 8 szkół podstawowych. Podczas zajęć uczniowie samodzielnie wytwarzają świece, budują ogniwa i wykorzystują je do zasilania diod, badają efekty termiczne towarzyszące rozpuszczaniu różnych soli i mieszaniu soli z lodem. Wszystkie wymienione aktywności dają uczestnikom możliwość samodzielnego dociekania wiedzy, a osoby prowadzące zajęcia nadzorują i ukierunkowują ten proces. Zgodnie z założeniami projektu uczniowie biorą udział w 3 spotkaniach warsztatowych trwających po ok. 4 godziny lekcyjne każde, w sumie około 12 godzin lekcyjnych. Grupa uczniów z danej szkoły może liczyć od 16 do 28 uczniów, uczniowie pracują parami i samodzielnie wykonują eksperymenty. Prezentacja obejmuje szczegóły eksperymentów, scenariusze wybranych zajęć oraz opracowane karty prac.

Podziękowanie: Projekt „Odkrywaj z nami chemię” uzyskał dofinansowanie ze środków budżetu państwa w ramach programu Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego pod nazwą „Nauka dla Społeczeństwa II” nr projektu NdS-II/SP/0079/2024/01 kwota dofinansowania 999 900,00 zł stanowiąca całkowitą wartość projektu.



Wykorzystanie autorskich wizualizacji w edukacji chemicznej

Bożena Karawajczyk, Małgorzata Czaja

Zakład Dydaktyki I Popularyzacji Nauki, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański.

Multimedialne prezentacje stanowią skuteczne narzędzie wspomagające naukę chemii. Dzięki wizualizacjom, animacjom i interaktywnym elementom ułatwiają one rozumienie skomplikowanych procesów chemicznych, które często są trudne do wyobrażenia na podstawie samego tekstu czy wykresów. Prezentacje multimedialne pomagają także w utrwaleniu wiedzy, angażując różne zmysły i zwiększając zainteresowanie tematem. Ich zastosowanie w edukacji może znacząco poprawić efektywność nauki i zmniejszyć trudności, jakie studenci napotykają w przyswajaniu zagadnień chemicznych. Opracowano multimedialne materiały z chemii, które zostały zrealizowane przez firmę Young Digital Planet S.A. Materiały te obejmowały filmy edukacyjne oraz animacje wzbogacone o narrację. Ponadto zawierały interaktywne symulacje, które pozwalały studentom na samodzielne prowadzenie doświadczeń w wirtualnym środowisku. Inne elementy, interaktywne modele, umożliwiały analizę i wizualizację trudnych do zrozumienia zagadnień chemicznych w sposób przystępny i angażujący studentów.

Opisane prezentacje były wykorzystywane podczas realizacji zajęć z chemii prowadzonych na kierunkach nie chemicznych, w tym podczas kształcenia przyszłych nauczycieli dwóch przedmiotów – geografii i przyrody. Zastosowane materiały znacząco ułatwiały studentom przyswajanie wiedzy i zwiększały ich zainteresowanie tematem. Dzięki tym środkom wspomagającym nauczanie i uczenie się studenci mogli lepiej zrozumieć istotę procesów chemicznych, co przełożyło się na ich lepsze osiągnięcia w nauce chemii i większą pewność w stosowaniu zdobytej wiedzy w praktyce.



Magia Światła Łukasiewicza – popularyzacja chemii i wynalazczości dla dzieci w wieku szkolnym i przedszkolnym

Magdalena Tomaka, Ilona Scudło, Paulina Bryś, Szymon Brekier, Magdalena Zarębska,
Katarzyna Malorna, Ewa Sabura, Simona Furgoł, Natalia Biernat, Kamil Korasiak

*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej “Blachownia”,
ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle*

kamil.korasiak@icso.lukasiewicz.gov.pl

Projekt „Magia Światła Łukasiewicza” to czteroletnia inicjatywa popularyzatorska, której głównym celem była promocja chemii jako nauki bliskiej i zrozumiałej dzieciom i młodzieży. Przez cały okres realizacji projekt objął różnorodne działania edukacyjne skierowane do kilku grup wiekowych – od przedszkolaków po uczniów szkół ponadpodstawowych – angażując łącznie niemal 2000 uczestników z województw opolskiego i śląskiego.

W ramach projektu przeprowadzono łącznie 20 warsztatów i pokazów chemicznych o charakterze popularnonaukowym, w tym cykl warsztatów dla dzieci w wieku przedszkolnym i wczesnoszkolnym, 4 edycje Pikników Naukowych dla uczniów klas 4–6 oraz 6 wizyt studyjnych dla młodzieży ze szkół ponadpodstawowych o profilach chemicznych. Każda z tych inicjatyw miała na celu nie tylko przybliżenie uczestnikom podstaw chemii poprzez doświadczenia i eksperymenty, ale także pokazanie ich związku z historią i dokonaniami Ignacego Łukasiewicza – wybitnego polskiego chemika, farmaceuty i pioniera przemysłu naftowego.

Autorski format zajęć pozwalał uczestnikom samodzielnie przeprowadzać doświadczenia pod okiem doświadczonych badaczy, a narracja historyczna łączyła eksperymenty z biografią Łukasiewicza i postacią Marii Skłodowskiej-Curie. Elementem uzupełniającym popularyzację były wydarzenia plenerowe z udziałem postaci historycznych, mobilny park naukowy oraz pokazy z efektami specjalnymi.

W odpowiedzi na potrzebę szerszego dotarcia do odbiorców przygotowano również 20 filmów edukacyjnych wraz z konspektami prostych eksperymentów do samodzielnego wykonania w domu, przedszkolu lub szkole. Materiały te udostępnione zostały w otwartym dostępie na stronie internetowej projektu.

Projekt był realizowany w ramach dwóch etapów dofinansowanych przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w programie „Społeczna Odpowiedzialność Nauki” (SONP/SP/514634/2021). „Magia Światła Łukasiewicza” stanowi przykład kompleksowego i innowacyjnego podejścia do dydaktyki chemii, skutecznie łącząc treści naukowe z atrakcyjną formą przekazu oraz kontekstem historycznym.



Ocenianie kształtujące na interdyscyplinarnych lekcjach chemia–geografia-biologia

Daniel Andrzejewski, Maria Małecka

maria.dot.malecka@gmail.com

W koncepcji konstruktywistycznego kształcenia skierowanego na doskonalenie umiejętności niezbędnych do skutecznych, samodzielnych działań związanych z nauką, pracą, powinnościami społecznymi istotną rolę odgrywa ocenianie kształtujące. Proces ten nierozłącznie związany jest również z teorią konektywizmu skoncentrowaną na uczniu tworzącym wiedzę w relacjach.

W celu sprawdzenia skuteczności stosowania oceniania kształtującego w korelacji międzyprzedmiotowej nauczyciele Zespołu Szkół Zawodowych Nr 1 w Poznaniu opracowali i przeprowadzili cykl interdyscyplinarnych lekcji chemia-geografia-biologia na temat „Oddziaływanie czynników środowiskowych i antropogenicznych na pH, odczyn i reakcje chemiczne zachodzące w glebach”. Praca uczniów, podzielonych na kilka grup, polegała na samodzielnym planowaniu doświadczeń, wykonywaniu badań łączących wiedzę z chemii, geografii i biologii. Nieodzownym elementem realizowanych ćwiczeń było korzystanie z podręczników, internetowych opinii ekspertów, analizowanie wyników prowadzonych doświadczeń oraz wymiana informacji w zespołach uczniowskich (wzajemne uczenie się). Nauczyciele monitorowali pracę uczniów, przekazywali im informację zwrotną o rezultatach i osiągnięciach na każdym poziomie wykonywanej pracy badawczej oraz wskazywali, co uczeń robi dobrze, co wymaga poprawy oraz jak powinien dalej się uczyć. Partnerskie relacje na linii nauczyciel – uczeń, oparte na dialogu, zaufaniu i wzajemnym szacunku stworzyły atmosferę sprzyjającą poczuciu bezpieczeństwa i motywacji do nauki.

Obserwacje, rozmowy z uczniami pokazały, że stosowanie oceniania kształtującego podczas interdyscyplinarnych lekcji chemia-geografia-biologia stymulowało uczniów do samorozwoju, samoregulacji i samooceny a charakter holistyczny lekcji pozwolił na integrację międzyprzedmiotową na trzech płaszczyznach: emocjonalnej, intelektualnej i praktycznej.

Analiza przeprowadzonego cyklu zajęć pod kątem efektywności i jakości kształcenia potwierdziła, że powiązanie uczenia się z ocenianiem kształtującym pozwala dostrzec, że i uczenie się, i ocenianie nie jest działaniem wyłącznie nauczyciela, ale przede wszystkim uczącego się. Zatem proces ten wymaga zaangażowania ze strony nauczyciela jak i ucznia z uwagi na fakt, iż obie strony gromadzą i analizują dane o uczeniu się w czasie lekcji i po niej.

Wyniki ankiety podsumowującej cykl zajęć, przeprowadzonej wśród uczniów, wskazały na potrzebę kontynuowania wspomnianego procesu oceniania na każdej lekcji oraz potrzebę korelacji międzyprzedmiotowej z uwagi na możliwość kreatywnego podejścia do procesu uczenia się.

1. M. Babinčáková, M. Ganajová, P. Bernard Introduction of Formative Assessment Classroom Techniques (FACTs) to School Chemistry Teaching: Teachers' Attitudes, Beliefs, and Experiences *Journal of Chemical Education*, 2023.
2. Ocenianie kształtujące. Czyli szansa na rozwój ucznia i nauczyciela, Sylwia Żmijewska-Kwiręg, Centrum Edukacji Obywatelskiej, ceo.org.pl.
3. Małecka M., Burewicz A., Interdisciplinary educational project "Educational paths at holistic classes" teacher training tool for curricular integration, "Annals of the Polish Chemical Society", 2003.



Zarządzanie wiedzą w interdyscyplinarnym projekcie „Równowaga kwasowo-zasadowa w środowisku cz. 1. Gleby”

Daniel Andrzejewski, Maria Małecka

maria.dot.malecka@gmail.com

Współczesny rynek edukacyjny, bezpośrednio powiązany z gospodarką opartą na wiedzy, stawia coraz wyższe wymagania zarówno uczniom jak i nauczycielom. Absolwenci jako potencjalni pracownicy, pracodawcy lub właściciele firm poza wiedzą związaną z wyuczonym zawodem powinni posiadać umiejętność pracy zespołowej polegającą przede wszystkim na dzieleniu się swoją wiedzą.

Proces zarządzania wiedzą rozumiany jako ogół działań zmierzający do efektywnego wykorzystania wiedzy, podejmowany w celu osiągnięcia założonych celów ukazano w edukacyjnym projekcie interdyscyplinarnym „Równowaga kwasowo-zasadowa w środowisku cz. 1. Gleby” w Zespole Szkół Zawodowych Nr 1 w Poznaniu. Zastosowana korelacja międzyprzedmiotowa pozwoliła wykorzystać wszystkie działania skutecznego zarządzania wiedzą, bowiem działania nauczyciela skupione były na aktywizowaniu, zachęcaniu, wspieraniu, motywowaniu i promowaniu działań ucznia, który poszukuje, tworzy, gromadzi wiedzę w dokumentach i umyśle, integruje wiedzę i dzieli się wiedzą. Stąd też na każdym etapie realizacji projektu zachodziły działania zarządzania wiedzą:

Etap zaangażowania – dzięki zastosowaniu dyskusji aktywizującej uczniowie odpowiadali na pytania dotyczące sytuacji ekologicznej gleb w Polsce. Efektem dyskusji było sformułowanie wniosków takich jak: potrzeba edukacji ekologicznej w szkołach i środkach masowego przekazu, wzrost poziomu kultury ekologicznej społeczeństwa, stworzenie optymalnego programu ochrony gleb.

Etap poszukiwania – na tym etapie uczniowie odwoływali się do różnorodnych źródeł informacji: podręczników, programów multimedialnych, Internetu, opinii ekspertów, wymieniali informacje między sobą. Poszukiwanie wymusiło przełożenie zdobytej wiedzy na działania, czyli badanie organoleptyczne i pH gleb.

Etap transformacji – na tym etapie uczniowie analizowali wyniki eksperymentów i informacji z różnych źródeł, oraz skupiali się nad integracją wiedzy z chemii, geografii, biologii. Efektem pracy uczniów było sporządzenie raportu.

Etap prezentacji – uczniowie dzielili się wiedzą poprzez wykorzystanie własnych wytworów – prezentacji w programie Power Point „Oddziaływanie czynników środowiskowych i antropogenicznych na pH gleb”, gier dydaktycznych (krzyżówek, rebusów, pytań konkursowych), plakatu „Gleba jako wskaźnik zanieczyszczenia środowiska”.

Etap refleksji – uczniowie wraz z nauczycielem odpowiadali na pytania, które w swoisty sposób podsumowały ich pracę: co się udało, a czego nie udało się zrealizować, jak układała się współpraca w grupie, co zrobilibyśmy inaczej powtarzając projekt?

Na podstawie obserwacji, rozmów, wyników ankiet można mieć nadzieję, że uczeń zachęcony do poszukiwania wiedzy i dzielenia się nią z innymi uczestnikami procesu edukacyjnego sprosta oczekiwaniom zmieniającego się i coraz bardziej wymagającego rynku pracy.

1.J. Fazlagic, Nauka nie gwarantuje sukcesu zawodowego, Rzeczpospolita 19.07.2013



Toksykologiczna charakterystyka wybranych składników żywności. Wykorzystanie dydaktyczne

Marian Mielniczak

Warszawska Uczelnia Medyczna im. Tadeusza Koźłuka w Warszawie

e-mail: miel-mar@wp.pl

Dietetyka, chemia żywności, biochemia biotransformacji chemicznych składników żywności, stanowią ważne dziedziny naukowe dążące do racjonalizowania problematyki odżywiania człowieka, tak zwanego „odżywiania dla zdrowia”. Nauki te badają reguły zdrowego odżywiania, udzielając teoretycznych i praktycznych zaleceń.

Podobnie istotnym zagadnieniem jest dokonywanie analiz niekorzystnego, a wręcz toksycznego oddziaływania określonych składników żywności z uwzględnieniem wielu aspektów istniejącego problemu, a często i zagrożeń zdrowia i życia.

Do wymienionych toksycznych składników żywności należą:

- niektóre białka i lipidy, np. alergeny, lektyny, inhibitory tripsyny oraz izomery trans kwasów tłuszczowych,
- cyjanowe glikozydy będące składnikami roślin: amigdalina, linameryna i tetrodotoksyna,
- solanina występująca w pozieleniałych warstwach bulw ziemniaków,
- występujące w otoczeniu glebowym substancje mineralne, z którego pochodzą surowce roślinne i zwierzęce, zawierające metale ciężkie,
- pozostałości pestycydów i nawozów mineralnych zawierające dioksyny,
- pochodzące z hodowli zwierząt antybiotyki oraz pozostałości leków weterynaryjnych,
- biogenne aminy, heterocykliczne aminy aromatyczne, N-nitrozoaminy, jako produkty biochemicznych reakcji zachodzących podczas przechowywania i przetwarzania surowców,
- toksyna botulinowa, enterotoksyny gronkowcowe i mikotoksyny tworzone przez drobnoustroje i grzyby,
- monomery i dodatki organiczne wykorzystane przy produkcji syntetycznych materiałów opakowaniowych,
- pasożyty występujące w organizmach, np. włosień spiralny, tasiemce i inne.

W komunikacie w szerszym zakresie scharakteryzuję wymienione toksyny mogące występować w żywności. Również zaprezentuję sposób dydaktycznego wykorzystania prezentowanych treści.



Chemia w kontekście rzeczywistego świata: jak łączyć teorię z praktyką, by uczniowie rozumieli jej znaczenie

Magdalena Szaniawska

I Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica w Lublinie

magdalena.szaniawska@lo1.lublin.eu

Nauczanie chemii w liceum często koncentruje się na abstrakcyjnych reakcjach i wzorach, które mogą wydawać się odległe od rzeczywistego życia. Celem tej prezentacji posterowej będzie pokazanie, jak nauczyciele mogą zastosować metodyki dydaktyczne, które łączą teorię chemiczną z codziennymi doświadczeniami uczniów. Temat obejmie takie zagadnienia, jak:

- **Zastosowanie chemii w życiu codziennym** – przykłady reakcji chemicznych, które zachodzą w produktach spożywczych, kosmetykach, w medycynie, a także w procesach przemysłowych.
- **Eksperymenty i zajęcia praktyczne** – jak wprowadzać uczniów w świat chemii poprzez realizację prostych eksperymentów, które ilustrują teorię.
- **Zastosowanie nowoczesnych technologii w nauczaniu chemii** – jak wykorzystać aplikacje, symulacje komputerowe i wirtualne laboratoria, aby uczniowie mogli lepiej zrozumieć trudne zagadnienia chemiczne.
- **Interdyscyplinarne podejście** – jak łączyć chemię z innymi przedmiotami, takimi jak biologia, fizyka czy matematyka, by uczniowie dostrzegali związki między nimi i rozumieli, jak chemia oddziałuje na inne dziedziny.

W plakacie pojawią się także przykłady udanych praktyk z różnych szkół, które skutecznie wdrażają te metody, a także wyzwania, przed którymi stoją nauczyciele chemii w związku z nowoczesnym podejściem do nauczania.



71. Olimpiada Chemiczna i 57. Międzynarodowa Olimpiada ChemicznaWanda Szelańska, Dagmara Tymecka*Olimpiada Chemiczna*wanda@chem.uw.edu.pl, dulok@chem.uw.edu.pl

W roku szkolnym 2024/2025 rozpoczęła się ósma dekada działalności Olimpiady Chemicznej w Polsce. Do I etapu, który odbył się 23 listopada 2024 r. w 13 uczelniach, które są siedzibami Komitetów Okręgowych, przystąpiło 916 uczniów. Pierwszy etap polegał na rozwiązaniu 5 zadań teoretycznych. Ostateczna lista 284 zawodników zakwalifikowanych do II etapu, została ogłoszona w dniu 23 grudnia, po rozpatrzeniu odwołań zawodników.

Zawody drugiego etapu, to nie tylko zadania teoretyczne ale także część laboratoryjna, przeprowadzono w dniach 31 stycznia i 1 lutego 2025 roku. Zadania II etapu zostały sprawdzone przez recenzentów w Komitetach Okręgowych. Część prac, w celu ujednolicenia kryteriów oceny została sprawdzona dodatkowo przez autorów zadań. Do III etapu w Warszawie zostało zakwalifikowanych 94 zawodników. Część laboratoryjna finału odbyła się 28 marca 2025 roku na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej a część teoretyczna 29 marca na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Ostateczna lista 28 laureatów i 3 wyróżnionych została ogłoszona na stronie Olimpiady w dniu 29 kwietnia b.r.

Uroczystość zakończenia 71. Olimpiady Chemicznej odbyła się 7 czerwca w Auli im. Wojciecha Świątosławskiego Wydziału Chemii UW. Uczestniczyło w niej około 100 osób, w tym: laureaci i wyróżnieni, ich nauczyciele, rodzice oraz wielu zaproszonych znakomitych gości.

57. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna odbyła się w dniach 05. – 14. 2025 r. w Dubaju (Zjednoczone Emiraty Arabskie). Uczestniczyło w niej 354 zawodników z 90 państw, przyznano: 40 medali złotych, 73 medale srebrne, 107 medali brązowych i 30 wyróżnień.

Polscy zawodnicy zdobyli : 1 medal złoty, 1 medal srebrny i 2 medale brązowe:

1. **Marek Gajownik**, absolwent czwartej klasy Uniwersyteckiego XII Liceum Ogólnokształcącego im. Marii i Georga Dietrichów w Olsztynie, przygotowywany przez dr. inż. Mateusza Musiejuka – **medal złoty**;
2. **Juliusz Szczeszek-Bisula**, absolwent czwartej klasy Zespołu Szkół im. Henryka Sienkiewicza w Pajęcznie, przygotowywany przez mgr Krystynę Baryczkę – **medal srebrny**;
3. **Mikołaj Sobczak**, absolwent czwartej klasy Niepublicznego Liceum Ogólnokształcącego Fundacji Królowej Świętej Jadwigi w Grodzisku Mazowieckim przygotowywany przez Stefana Twarowskiego, Dominika Ducha (brązowego medalistę 54. IChO) oraz Karola Illinicz-Zeydel (laureata 68. Olimpiady Chemicznej) – **medal brązowy**;
4. **Michał Trochimiuk-Szczepkowski**, uczeń trzeciej klasy XIV Liceum Ogólnokształcącego im. Stanisława Staszica w Warszawie, przygotowywany przez mgr inż. Agnieszkę Kuś oraz dr. inż. Tomasza Boinskiego – **medal brązowy**

Mentorami ich byli profesorowie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego prof. dr hab. **Aleksandra Misicka** – **Kęsik** (zastępca) oraz prof. dr hab. **Marek Orlik** (przewodniczący Olimpiady Chemicznej).



67. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



S13

**SEKCJA
MŁODYCH
PTChem**

Energia ze światła, moc z natury: naturalne fotosensybilizatory w zastosowaniach terapeutycznych

Tomasz Kostrzewa¹, Beata Żyszka-Haberecht², Dagmara Jacewicz³, Joanna Drzeżdżon³,
Ułana Juhas⁴, Alicja Kuban-Jankowska¹, Jacek Lipok², Magdalena Górską-Ponikowska¹

¹Gdański Uniwersytet Medyczny, Wydział Lekarski, Katedra i Zakład Chemii Medycznej

²Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii, Katedra Farmacji i Chemii Ekologicznej

³Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Technologii Środowiska

⁴Gdański Uniwersytet Medyczny, Wydział Nauk o Zdrowiu z Instytutem Medycyny Morskiej i Tropikalnej,
Zakład Bioenergetyki i Fizjologii Wysiłku Fizycznego

tomasz.kostrzewa@gumed.edu.pl

Terapia fotodynamiczna (PDT, Photodynamic Therapy) jest nowoczesną i nieinwazyjną metodą terapeutyczną, bazującą na synergii trzech ważnych elementów: światła o wskazanej długości fali, substancji światłoczułej zwanej fotosensybilizatorem oraz obecności tlenu. Może stanowić opcję alternatywną lub wsparcie dla konwencjonalnych sposobów leczenia nowotworów, takich jak chemioterapia czy operacje chirurgiczne, które nie zawsze gwarantują całkowite usunięcie komórek nowotworowych i mogą uszkadzać zdrowe tkanki.

Prowadzone przez nas badania koncentrują się na ocenie aktywności komórek wobec promieniowania elektromagnetycznego o różnych długościach fal – w tym UV oraz świetle niebieskim HEV (ang. High Energy Visible light) – a także na badaniu właściwości fotouczulających substancji naturalnych. Naszym celem jest wyodrębnienie związków o potencjale terapeutycznym, selektywnych wobec komórek nowotworowych i jednocześnie ograniczonej toksyczności wobec komórek normotypowych.

Podczas wystąpienia zostaną przedstawione wyniki badań *in vitro*, które prowadzone były na komórkowym modelu skóry oraz czerniaka. W trakcie tych badań ocenialiśmy aktywność cytotoksyczną i fotosensybilizującą wybranych naturalnych związków w zależności od warunków naświetlania. Przeprowadziliśmy także analizy właściwości antymigracyjnych poprzez mikroskopową obserwację komórek w czasie rzeczywistym i warunkach imitujących fizjologiczne. Zbadaliśmy także poziom reaktywnych form tlenu generowanych wewnątrzkomórkowo, jak również poziom peroksydacji lipidów jako wskaźnika stresu oksydacyjnego.

Otrzymane wyniki wskazują na istotne różnice w reakcji komórek nowotworowych i normotypowych na aktywację fotodynamiczną badanych związków, co potwierdza ich potencjał jako selektywnych naturalnych fotosensybilizatorów w zastosowaniach terapeutycznych.

Podziękowanie: Badania są finansowane są w ramach projektu 2024/08/X/NZ5/01564 oraz badań statutowych Katedry i Zakładu Chemii Medycznej Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego (ST-46).

1. K. Poblócki, J. Drzeżdżon, T. Kostrzewa, D. Jacewicz. Coordination Complexes as a New Generation Photosensitizer for Photodynamic Anticancer Therapy. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 8052.

2. T. Kostrzewa, K. Wołosewicz, M. Jamrozik, J. Drzeżdżon, J. Siemińska, D. Jacewicz, M. Górską-Ponikowska, M. Kołaczkowski, R. Łażny, A. Kuban-Jankowska. Curcumin and Its New Derivatives: Correlation between Cytotoxicity against Breast Cancer Cell Lines, Degradation of PTP1B Phosphatase and ROS Generation. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 10368



Spontaniczne tworzenie się struktur fonicznych w mieszaninach polimerów PS i PMMA

Dawid Mazur, Konrad Cyprych

Politechnika Wrocławska

mazurdawidmd@gmail.com

Przeprowadzono badania nad mieszaninami PMMA i PS, domieszkowanymi barwnikami, o różnej względnej zawartości polimeru. Miało to na celu zbadanie i uzyskanie kontroli nad procesem samoorganizacji struktur fonicznych bazujących na wspomnianych polimerach. Przeprowadzona analiza struktur uzyskanych w cienkich warstwach PMMA-PS z wykorzystaniem obrazowania mikroskopowego wykazała możliwość wytwarzania struktur o równomiernym rozkładzie przestrzennym. Powstawanie struktur fonicznych zostało potwierdzone przez zaobserwowaną opalescencję. Dodanie barwnika laserowego rodminy 6G i wzbudzenie za pomocą źródła laserowego o długości fali 532 nm spowodowało emisję akcji laserowej o zdefiniowanym charakterze. Emisję laserową zarejestrowano przy pomocy wysokorozdzielczych spektrometrów. Ponadto wykazano, że zmieniając względny skład, można w prosty sposób kontrolować badany proces. Przeprowadzone badania stanowią wyjście do dalszych badań materiałowych nad tego typu mieszaninami, które, wraz ze zmianą właściwości polimerów lub metodą przygotowania warstw, umożliwiają wytwarzanie szerokiej gamy funkcjonalnych struktur fonicznych.

1. Yan, Xibo, Julien Bernard, François Ganachaud, *Nanoprecipitation as a simple and straightforward process to create complex polymeric colloidal morphologies*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 294 (2021)



**Silseskwioksany jako platformy funkcjonalne
– od projektowania strukturalnego i katalizy po materiały
hybrydowe i otwartoklatkowe sensory anionów**

Magdalena Grzelak,¹ Julita Nawrocik,^{1,2} Ireneusz Kownacki^{1,2}

¹Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10

²Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
magdalena.grzelak@amu.edu.pl

Badania nad silseskwioksanami klatkowymi należą dziś do najbardziej dynamicznych obszarów chemii krzemu. Bogata różnorodność strukturalna oraz łatwość modyfikacji sprawiają, że związki te wykorzystywane są w chemii materiałów hybrydowych, polimerów i systemów molekularnych.^[1] W literaturze dominują doniesienia dotyczące całkowicie skondensowanych struktur POSS, natomiast mniej uwagi poświęca się ich niecałkowicie skondensowanym odpowiednikom (IC-POSS), które dzięki otwartej strukturze, niższej symetrii i odmiennym właściwościom stanowią odrębną, wciąż niedostatecznie zbadaną klasę silseskwioksanów.

Celem przedstawionych badań było opracowanie metod syntezy i funkcjonalizacji IC-POSS oraz ich analogów zawierających inne pierwiastki grupy 14, takie jak german, a także zbadanie ich reaktywności w reakcjach hydrosililowania.^[2,3] Dodatkowo opracowano selektywne protokoły modyfikacji silseskwioksanów alkenylogermananami oraz IC-POSS arylosilanami w obecności różnych katalizatorów, monitorując procesy metodą *in situ* FT-IR. Pozwoliło to nie tylko uzyskać nowe struktury, lecz także szczegółowo prześledzić wpływ np. czynników strukturalnych i rodzaju katalizatora na przebieg reakcji.

Bazując na opracowanych metodach syntezy i funkcjonalizacji niecałkowicie skondensowanych silseskwioksanów, w prezentacji omówione zostaną wybrane układy wykazujące potencjał aplikacyjny w chemii materiałowej oraz sensorycznej. Przedstawione zostaną m.in. epoksyfunkcyjne pochodne silseskwioksanów o kontrolowanej długości łączników, zastosowane jako reaktywne modyfikatory w kompozytach na bazie żywic epoksydowych, oraz ich wpływ na właściwości mechaniczne i powierzchniowe materiałów.^[4] Ponadto zaprezentowane zostaną multichromoforowe pochodne IC-POSS, służące jako sensory optyczne do selektywnej i odwracalnej detekcji anionów fluorkowych. Otwarta struktura IC-POSS umożliwia precyzyjne rozmieszczenie fragmentów rozpoznających i sygnalizujących, co pozwala na detekcję jakościową i ilościową opartą na zmianach fotofizycznych.

Podziękowanie: Autorzy dziękują za wsparcie finansowe z Narodowego Centrum Nauki – Projekt Sonata UMO-2023/51/D/ST5/00260.

1. C. Hartmann-Thompson, Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. Advances in Silicon Science; Springer, 2011
2. M. Grzelak, D. Frąckowiak, B. Marciniak, Eur. J. Inorg. Chem., 2017: 3337–3342
3. M. Grzelak, R. Januszewski, B. Marciniak, Inorg. Chem. 2020, 59, 11, 7830–7840
4. M. Grzelak, M. Szoltyga, M. Nowicki, K. Sałasińska, M. Celiński, Ind. Eng. Chem. Res. 2024, 63, 20, 9093–9106

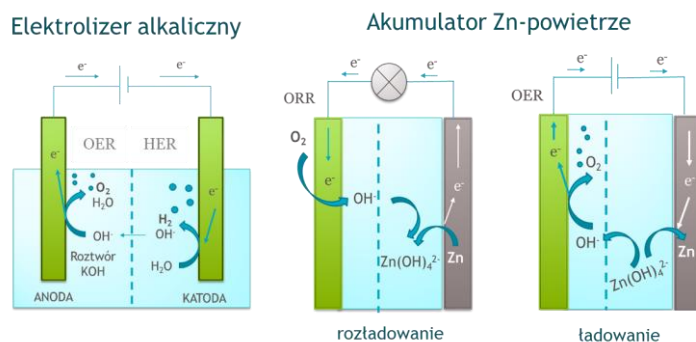
Materiały węglowe dla czystej energii: nowoczesne technologie konwersji i magazynowania

Karolina Kordek-Khalil, Izabela Walendzik, Marta Posadzy, Piotr Rutkowski

Politechnika Wrocławska, Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych, Wrocław, ul. Gdańska 7/9

karolina.kordek-khalil@pwr.edu.pl

Elektrochemia dostarcza nam możliwości bezpośredniej konwersji energii elektrycznej w chemiczną. Dobrze wykorzystana, jest doskonałym narzędziem, które pozwala zmagazynować w formie wiązań chemicznych energię elektryczną powstałą dzięki odnawialnym źródłom energii. Energia ta może zostać ponownie przekształcona w energię elektryczną i wykorzystana w czasie i miejscu, gdzie pojawi się na nią zapotrzebowanie. Do układów bazujących na elektrokatalizie należą elektrolizery wodne, wodorowe ogniwa paliwowe, czy baterie cynkowo-powietrzne (Rysunek 1). Wszystkie te technologie łączy konieczność zajścia dwóch reakcji elektrodowych – utleniania i redukcji. Dzięki zastosowaniu elektrod wykonanych z odpowiednich materiałów elektrokatalitycznych, reakcje redoks zachodzące w takich układach wiążą się z mniejszymi stratami energii.¹



Rys. 1. Schematy przykładowych technologii wykorzystujących elektrokatalizę, tj. elektrolizerów alkalicznych i akumulatorów Zn-powietrze.

Materiały elektrokatalityczne muszą spełniać szereg wymagań, tj. nie tylko skutecznie obniżać bariery energetyczne katalizowanych reakcji i zachowywać stabilność pracy, lecz także charakteryzować się relatywnie niskim kosztem i prostą metodą syntezy. Choć najlepszymi właściwościami odznaczają się materiały oparte na metalach szlachetnych, to coraz większe zainteresowanie budzą materiały węglowe i ich kompozyty, postrzegane jako alternatywy oferujące bardzo dobre parametry przy znacznie niższej cenie.²⁻³

W prezentacji zostaną przedstawione wyniki badań nad materiałami elektrokatalitycznymi przeznaczonymi do zastosowań w elektrolizerach alkalicznych oraz akumulatorach cynkowo-powietrznych. Zaprezentowane zostaną wybrane nanomateriały węglowe, takie jak nanowłókna i nanorurki węglowe, a także beżnośnikowe elektrody wykonane na bazie tkanin węglowych. Omówione zostanie to, w jaki sposób elektrody zmieniają swoje właściwości w trakcie pracy, często zwiększając aktywność, a także jak morfologia i skład nanostruktur wpływają na ich efektywność w procesach elektrokatalitycznych.

Podziękowanie: Badania zostały zrealizowane w ramach subwencji dla Politechniki Wrocławskiej i grantu Narodowego Centrum Nauki Preludium-Bis 2021/43/O/ST5/01996.

1. C. Jia et al., Adv. Mater, 2024, 36, 2404659
2. M. Posadzy et al., Carbon, 2025, 239, 120308
3. K. Kordek-Khalil, I. Walendzik, P. Rutkowski, Sustain. Energy Technol. Assess., 2022, 53, 102569

Zastosowanie chromatografii oddziaływań hydrofilowych sprzężonej ze spektrometrią mas w badaniach profili lipidowych mikroorganizmów

Aleksandra Godlewska, Anna Czyż, Katarzyna Pawlak, Dominik Jańczewski

*Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
aleksandra.godlewska.dokt@pw.edu.pl*

Istnieje szereg substancji przeciwbakteryjnych, których mechanizm działania obejmuje interakcje z błonami biologicznymi i zaburzenie ich integralności. Jednym z takich związków jest daptomycyna – antybiotyk lipopeptydowy stosowany w leczeniu trudnych zakażeń wywoływanych przez wielolekooporne szczepy bakterii Gram-dodatnich.

Od wprowadzenia na rynek preparatów z daptomycyną obserwuje się pojawianie się szczepów wykazujących zmniejszoną wrażliwość oraz oporność na ten antybiotyk. Wykształcenie oporności związane jest między innymi z pojawieniem się zmian w składzie fosfolipidowym błon bakterii Gram-dodatnich.^{1,2} Najlepiej udokumentowanym przykładem bakterii zdolnych do wykształcenia oporności na daptomycynę jest *Staphylococcus aureus*, choć coraz częściej pojawiają się doniesienia dotyczące innych szczepów oraz substancji, w przypadku których oporność również koreluje ze zmianami w składzie lipidów błonowych.

W obliczu rosnącego problemu antybiotykooporności związanej ze zmianami w składzie błony komórkowej bakterii, istotnym zagadnieniem staje się szczegółowa analiza ich profilu lipidowego. Zmiany te mogą dotyczyć ilości poszczególnych klas fosfolipidów, różniących się budową części hydrofilowej oraz proporcji długości oraz stopnia nasycenia łańcuchów kwasów tłuszczowych w obrębie tych klas. Czynniki te mają istotny wpływ na właściwości fizykochemiczne błony komórkowej, dlatego szczególnie ważna jest możliwość jednoczesnej oceny obu tych aspektów. Wiodącą techniką wykorzystywaną w tego typu badaniach jest chromatografia cieczowa sprzężona z tandemową spektrometrią mas.³

Celem badań było opracowanie metody oznaczania fosfolipidów z wykorzystaniem chromatografii oddziaływań hydrofilowych (HILIC) sprzężonej z tandemową spektrometrią mas z jonizacją poprzez elektrorozpraszanie (ESI-MS/MS) oraz z tandemową spektrometrią mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS/MS). Przeprowadzono optymalizację warunków chromatograficznych oraz parametrów jonizacji. Zbadano wpływ składu fazy ruchomej oraz roztworu i warunków ekstrakcji fosfolipidów na czułość i powtarzalność metody. Opracowaną metodę zastosowano do analizy składu ekstraktów lipidów pochodzących z różnych szczepów mikroorganizmów wykorzystując zarówno strategię niecelowaną, jak i półcelowaną. Uzyskane profile chromatograficzne istotnie różniły się zależnie od szczepu bakterii pokazując, że opracowana metoda z użyciem LC-MS może być wykorzystana do oceny zmian profilu lipidowego bakterii na skutek działania środków zaburzających strukturę błon biologicznych, takich jak polimery kationowe.

Podziękowanie: Badania współfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (NCN), w ramach projektu: „Metoda kontrolowanej modyfikacji polimerów na etapie „post-polimeryzacji” i jej zastosowanie do otrzymywania polimerowych czynników zaburzających strukturę ściany komórkowej” (ConPPM) 2020/39/B/ST4/00183

1. N.N. Mishra *et al.*, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2009, **53**, 2312.
2. N.N. Mishra *et al.*, *Antibiotics*, 2023, **12**, 1083.
3. C. Vosse *et al.*, *Analytical Science Advances*, 2020, **1**, 46.

Nie bój się uczyć innych – praktyczne implikacje nowoczesnego podejścia w kształceniu chemicznym

Aleksandra Zahorska

*Zakład Dydaktyki i Popularyzacji Nauki, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

aleksandra.zahorska@ug.edu.pl

Ze względu na to, iż każdy z nas uczęszczał do szkoły i na studia, to można powiedzieć, że jesteśmy niejako oswojeni z praktyką edukacyjną. Ta może stanowić cenne źródło wiedzy, lecz należy także mieć na uwadze, iż jednocześnie może ona limitować dostęp do rzeczywistości. Dzieje się tak, gdy znana jest jedna dostępna praktyka dydaktyczna, jak w przypadku większości szkół w Polsce – oparta na transmisji kulturowej. Zewnętrzne wymagania instytucjonalne nadają szkole pewnego rodzaju ramy, które stwarzają „wycinkowy i niezupełny świat określonych zdarzeń dydaktycznych” [1]. Zasadne jest zatem pytanie o to, jak można zmieniać warunki uczenia się w takim systemie, jaki znamy, po to, by proces ten był efektywniejszy.

Podczas wykładu poruszone zostaną następujące kwestie:

- innowacyjne podejście do prowadzenia eksperymentów w edukacji chemicznej,
- rozwijanie kompetencji badawczych i cyfrowych studentów,
- konstruktywistyczny model uczenia się,
- student jako aktywny uczestnik procesu poznawczego.

Pomimo tego, iż założenia konstruktywizmu, na których opiera się między innymi metoda uczenia przedmiotów ścisłych, w tym chemii, przez odkrywanie/dociekanie – Inquiry Based Science Education (IBSE) [2], są znane w Polsce już od prawie 20 lat, to praktyczne wdrażanie uczenia się studentów na drodze samodzielnego procesu badawczego na poszczególnych zajęciach dydaktycznych może sprawiać wyzwanie. Dodatkową trudnością może być jednocześnie kształcenie kompetencji cyfrowych, które obecnie stają się tak pożądane w zielonej transformacji [3].

Wykład ma na celu poszerzenie świadomości studentów i doktorantów na temat zmian, jakie zachodzą we współczesnej dydaktyce chemii tak, aby ich podejście jako (przyszłych) prowadzących zajęcia na Wydziale Chemii wynikało z aktualnej wiedzy i refleksyjnych przekonań, a nie z utartych/znanych schematów i przyzwyczajzeń.

Podziękowanie: Praca finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach funduszu DS 531-T130-D507-25.

1. D. Klus-Stańska, 2018, Paradygmaty dydaktyki. Myśleć teorią o praktyce. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, s. 27.
2. P. Bernard, A. Białas, P. Broś, T. Ellermeijer, E. Kędzierska, M. Krzeczowska, I. Maciejowska, E. Odrowąż, E. Szostak, 2012, Podstawy metodologii IBSE. W: I. Maciejowska, E. Odrowąż (red.), Nauczanie przedmiotów przyrodniczych kształtujące postawy i umiejętności badawcze uczniów - część 1. Kraków, Wydział Chemii UJ, s. 9-17.
3. Raport z prac nad aktualizacją Sektorowej Ramy Kwalifikacji dla Gospodarki Wodno-Ściekowej, Rekultywacji i Remediacji (SRK GWŚRiR). Online: [srk-gospodarki-wodno-ciekowej-2025.pdf](#) [dostęp: 20.05.2025].



Elektrochemiczny bioczułnik do monitorowania zmian kwasu salicylowego - biomarkera stresu roślinnego

Karolina Winkler^a, Hanna Barchańska^a, Mehdi Baghayeri^{a,b}

^a Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice,

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Hakim Sabzevari University, P.O. Box 397, Sabzevar, Iran

karolina.winkler@polsl.pl

W trakcie wzrostu i rozwoju rośliny są nieustannie narażone na różnorodne stresory biotyczne (np. bakterie, grzyby, wirusy) oraz abiotyczne (np. susza, wysokie zasolenie, skrajne temperatury, pestycydy). Czynniki te niekorzystnie wpływają na rozwój roślin jadalnych, prowadząc do obniżenia zarówno ilości, jak i jakości plonów. W odpowiedzi na te zagrożenia rośliny wykształciły szereg mechanizmów obronnych, które chronią je przed skutkami stresu. Ich przetrwanie zależy od regulacji poziomu cząsteczek sygnałowych, przekazywanych przez sieci sygnałowe, umożliwiających szybką i trwałą odpowiedź odpornościową.¹

Od czasu identyfikacji kwas salicylowego (SA) jako szóstego podstawowego hormonu roślinnego, prowadzone są intensywne badania nad jego rolą w różnych aspektach fizjologii roślin. Cząsteczka ta jest jednym z kluczowych regulatorów wzrostu roślin, wpływającym na rozwój poprzez aktywację licznych szlaków fizjologicznych i metabolicznych. Reguluje starzenie się tkanek, ruchy aparatów szparkowych, ekspansję komórek, oddychanie, kwitnienie, kiełkowanie nasion, termogenezę, oraz odporność na choroby.² SA odgrywa również istotną rolę w mechanizmach obronnych roślin przed czynnikami środowiskowymi, nasilanymi przez globalne ocieplenie, rosnące zanieczyszczenie przemysłowe oraz zwiększone stosowanie pestycydów, zyskując coraz większe zainteresowanie badawcze.³

Opracowanie wysoce czułego elektrochemicznego bioczułnika stanowi nowatorskie podejście do monitorowania reakcji fizjologicznych roślin, umożliwiając bardziej świadome i efektywne stosowanie zabiegów rolniczych. W prezentowanym podejściu wykorzystano złote elektrody drukowane (SPGE) jako platformę detekcyjną, na których unieruchomiono specyficzne aptamery rozpoznające cząsteczkę SA. Dzięki wysokiej selektywności i powinowactwu do SA, aptamery umożliwiają wiązanie analitu w obecności innych metabolitów roślinnych. Modyfikacja powierzchni elektrody zachodzi w sposób kontrolowany, zapewniając stabilność wiązania i powtarzalność pomiaru. Interakcja SA z warstwą aptamerową prowadzi do zmian właściwości powierzchniowych układu, które są wykrywane przy użyciu impedancyjnej spektroskopii elektrochemicznej (EIS). Monitorowanie poziomu SA przy pomocy skonstruowanego czujnika umożliwia wykrywanie stresu abiotycznego i biotycznego u roślin, jeszcze przed pojawieniem się widocznych objawów. Takie podejście umożliwia szybszą reakcję i wprowadzenie działań ochronnych, przyczyniając się do efektywniejszego wykorzystania zasobów, ograniczenia nadmiernego stosowania pestycydów oraz wspierania zrównoważonych praktyk rolniczych.⁴

1. W. Liu, Z. Zhang, X. Geng, R. Tan, S. Xu, L. Sun, Electrochemical sensors for plant signaling molecules, *Biosens. Bioelectron.*, 2025, 267, 116757

2. J.L. Boatwright, K. Pajerowska-Mukhtar, Salicylic acid: An old hormone up to new tricks, *Mol. Plant Pathol.*, 2013, 14, 6

3. J. Liu, G. Qiu, C. Liu, H. Li, X. Chen, Q. Fu, Y. Lin, B. Guo, Salicylic Acid, a Multifaceted Hormone, Combats Abiotic Stresses in Plants, *Life* 2022, 12, 886,

4. A.P.S. Chauhan, S.K. Yadav, C. Parihar, S. Sharma, N. Kushwah, U.S. Bagri, Role of Salicylic Acid in Mitigating Stress and Improving Productivity of Crops, *Int. J. Plant Soil Sci.*, 2023, 35, 22

Selektywne transformacje tioestrów

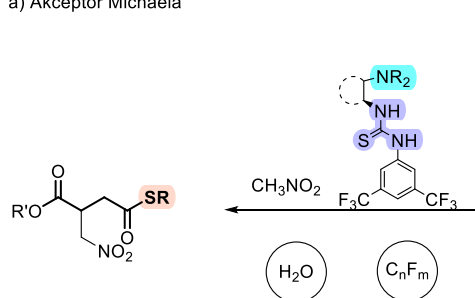
Michał Błauciak, Zuzanna Radwan, Radosław Suchanek, Rafał Kowalczyk

Katedra Chemii Bioorganicznej, Politechnika Wrocławska, Łukasiewicza 2, 50-370 Wrocław

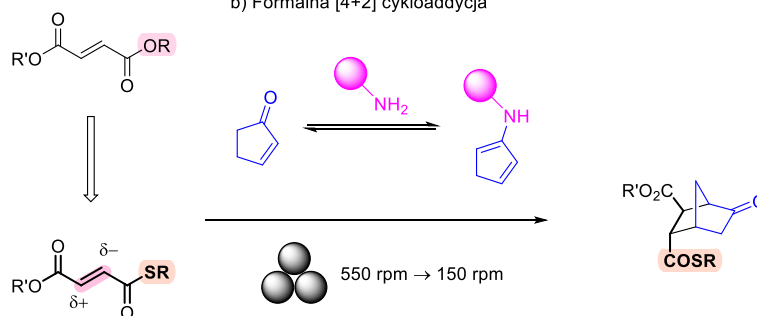
michal.blauciak@pwr.edu.pl

Tioestry stanowią interesującą i stosunkowo mało zbadaną alternatywę dla analogicznych estrów. Obecność atomu siarki powoduje zwiększoną reaktywność związku w łańcuchu węglowym umożliwiając m.in. lepszą kontrolę regio- i stereoselektywności reakcji.

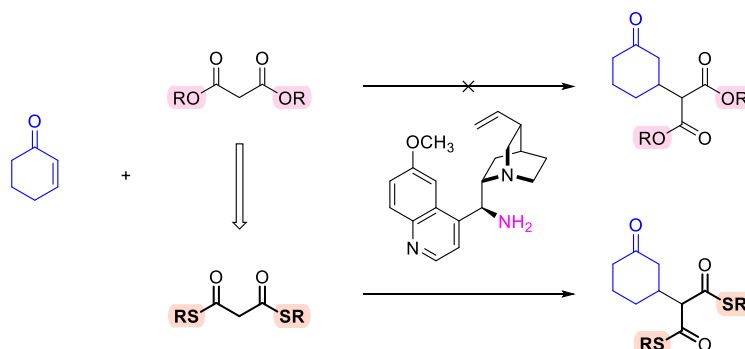
a) Akceptor Michaela



b) Formalna [4+2] cykloadycja



c) Donor Michaela



Rys. 1. Zastosowanie tioestrów jako a) akceptor Michaela, b) dienofil, c) donor Michaela.

W naszej pracy skupiliśmy się nad zbadaniem reaktywności tioestrów w organokatalizowanych reakcjach Michaela, jako donor¹ i akceptor, oraz w reakcji formalnej cykloadycji. Dodatkowo sprawdziliśmy wpływ różnych warunków, w których układ reakcyjny ulega kompresji tj. aktywacja mechanochemiczna oraz rozpraszanie w fazie wodnej i perfluorowanej, na wyniki reakcji. W rezultacie otrzymaliśmy produkty o wysokiej selektywności z dobrymi wydajnościami, a także dowiedliśmy korzystny efekt zastosowania metod nieklasycznych.

1. M. Błauciak, D. Andrzejczyk, B. Dziuk, R. Kowalczyk, Beilstein J. Org. Chem. 2024, 20, 2313-2322;

N-odwrócona porfiryra o paratropowym charakterze jako funkcjonalny komponent układów supramolekularnych

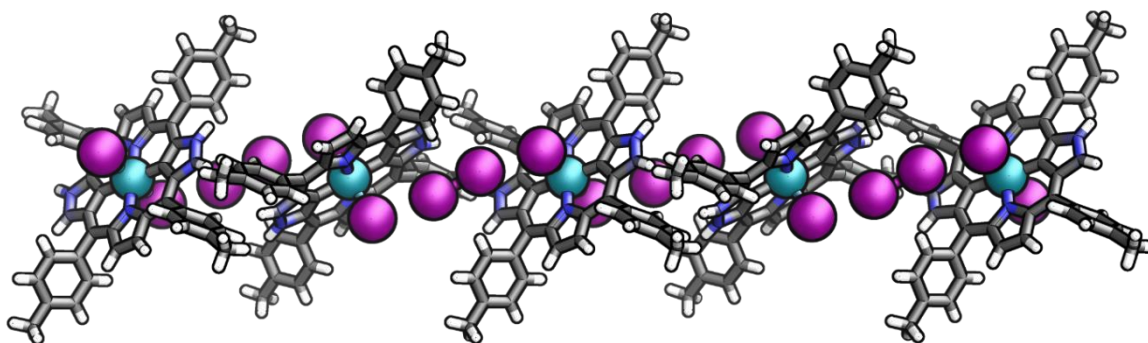
Kinga Szydelko^a, Michał J. Białek^a, Piotr J. Chmielewski^a

^aUniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Polska

kinga.szydelko@uwr.edu.pl

N-odwrócona porfiryra (NCP) jest aromatycznym makrocyklem, w którym jeden z czterech pierścieni pirolowych jest włączony do makrocyklu pojedynczym wiązaniem β -mezo zamiast wszystkich wiązań α -mezo [1]. Cechy strukturalne układu pozwalają na koordynację jonów metali, a jego rdzeń NNNC dostosowuje się do różnorodnych geometrii i stabilizuje nietypowe stopnie utlenienia [2]. Znane są w literaturze aromatyczne kompleksy Rh^{I} , Rh^{III} i Rh^{IV} z NCP, w tym układy monometaliczne, bimetaliczne i klastrowe [3].

Reakcje NCP z kompleksami rodu irydu w mieszaninie toluenu z alkoholem dają płaszczyznowo chiralne, diamagnetyczne związki aromatyczne zawierające jon $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{III}}$ z apikalnie skoordynowanymi ligandami o charakterze karboanionów acylowych. Charakter diamagnetyczny i aromatyczny porfiryroidu ulega zmianie pod wpływem interakcji z I_2 , która prowadzi do powstania diamagnetycznych kompleksów o ligandzie paratropowym, zawierających sześciokoordynacyjny jon $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{III}}$ z aksjalnymi anionami jodkowymi. W stanie stałym tworzy się polimeryczny jednowymiarowy łańcuch, w którym ogniwem spajającym monomery są cząsteczki I_2 oddziałujące z ligandami Γ . Oligomeryczne struktury supramolekularne są obserwowane również w roztworze.



Rys. 1. Jednowymiarowy łańcuch polimerowy RhNCP-I_2 .

Literatura:

- [1] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Głowiak, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 779.
- [2] M. Toganoh, H. Furuta, *Chem.Rev.* **2022**, 122, 8313.
- [3] A. Srinivasan, M. Toganoh, T. Niino, A. Osuka, H. Furuta, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11305.

Ostropest plamisty w warunkach stresu wywołanego azoksystrobinaDawid Krakowiak, Dorota Adamczyk – Szabela, Wojciech M. Wolf

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

dawid.krakowiak@dokt.p.lodz.pl

Ostropest plamisty (*Silybum marianum* L. Gaertn.) pochodzący z rodziny astrowatych jest ceniony przede wszystkim za swoje właściwości hepatoprotekcyjne. Odpowiada za nie kompleks flawonolignanów, znany jako sylimaryna, pozyskiwana z nasion [1,2]. Obecnie ostropest plamisty jest jedną z kluczowych roślin leczniczych uprawianych na całym świecie. W Polsce jego plantacje koncentrują się głównie w centralnej i północnej części kraju. Kontrolowane warunki uprawy pozwalają na uzyskanie surowca o precyzyjnie zdefiniowanym składzie chemicznym. Niestety, uprawy ziół są podatne na różnego rodzaju patogeny. W związku z tym efektywna ochrona tych roślin jest kluczowa dla uzyskania wysokiej jakości plonów. Przykładem fungicydu stosowanego w rolnictwie jest azoksystrobina – substancja z grupy strobiluryn o szerokim spektrum działania.

Celem prezentowanych badań była długoterminowa ocena wpływu azoksystrobiny na ostropest plamisty. Rośliny uprawiano w warunkach laboratoryjnych metodą wazonową. Trzy miesiące od momentu wysiewu nasion, ziola potraktowano azoksystrobina w dawce 0,2 mg/pojemnik. Po upływie odpowiednio 7, 14, 28, 42 dni monitorowano poziom fungicydu w częściach nadziemnych ostropestu wykorzystując wysokosprawną chromatografię cieczową. Materiał roślinny przygotowywano stosując powszechnie stosowaną metodę QuESChERS'a. Kondycję roślin określono wyznaczając parametry fotosyntezy tj. międzykomórkowe CO₂ (C_i), fotosyntezę netto (P_N), przewodność szparkową (G_s), transpirację (E) oraz zawartość chlorofilu. W celu oszacowania odpowiedzi ziół na stres wywołany obecnością azoksystrobiny, oznaczono w ostropeście ogólną zawartość związków fenolowych spektrofotometryczną metodą Folina-Ciocalteu.

Od momentu zastosowania azoksystrobiny, jej zawartość w roślinach malała wraz z upływem czasu. Równocześnie zaobserwowano wzrost ogólnej zawartości polifenoli w ostropeście, co było odpowiedzią roślin na stres wywołany obecnością fungicydu. Wyznaczone parametry fotosyntezy, wskazują na dobrą kondycję roślin, która utrzymywała się do siedmiu dni po aplikacji.

1. R. Nurzyńska-Wierdak, J. Dyduch, A. Sawicka, H. Łabuda, H. Buczkowska, Ann. Horticult. 2018, 28(4).
2. R. Marceddu, L. Dinolfo, A. Carrubba, M. Sarno, G. Di Miceli, Agronomy 2022, 12, 729.

Usuwanie błękitu metylenowego i czerwieni metylowej na węglach aktywnych otrzymanych w wyniku aktywacji chemicznej biomasy

Dorota Paluch, Aleksandra Bazan-Woźniak, Robert Pietrzak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,

ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

dorota.paluch@amu.edu.pl

W obliczu rosnącego zapotrzebowania na nowoczesne, skuteczne i ekonomiczne metody ochrony środowiska, coraz większą uwagę poświęca się technologiom oczyszczania wody. Wśród nich adsorpcja wyłania się jako jedna z najbardziej obiecujących i efektywnych metod usuwania śladowych zanieczyszczeń organicznych. Jej popularność wynika z prostoty zastosowania, niskich kosztów operacyjnych oraz wysokiej skuteczności w eliminacji nawet niewielkich stężeń szkodliwych związków. Szczególnie dużym zainteresowaniem cieszy się węgiel aktywny. Jego atrakcyjność jako adsorbentu opiera się na trzech głównych cechach: niskich kosztach produkcji, niewielkim wpływie na emisję dwutlenku węgla oraz możliwości wykorzystania szerokiego spektrum surowców roślinnych jako prekursorów, w tym odpadów zielonych i rolniczych [1]. Dzięki swojej porowatej strukturze, dużej powierzchni właściwej i odpowiedniej chemii powierzchni, węgiel aktywny skutecznie usuwa zanieczyszczenia z roztworów wodnych [2].

Celem przeprowadzonych badań było otrzymanie węgla aktywnych w wyniku chemicznej aktywacji nasion kopru włoskiego (*Foeniculum vulgare*) oraz kminku zwyczajnego (*Carum carvi*) z wykorzystaniem węglanu potasu i ogrzewania konwencjonalnego, a następnie zastosowanie ich w procesach adsorpcji barwników organicznych z roztworów wodnych. Oceniono właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów węglowych oraz ich zdolności sorpcyjne względem błękitu metylenowego i czerwieni metylowej. Zbadano wpływ temperatury układu oraz zastosowano modele Langmuira i Freundlicha w celu określenia mechanizmu adsorpcji barwników na wytworzonych węglach aktywnych. Analizie poddano również wpływ czasu kontaktu adsorbentu z adsorbentem na przebieg procesu sorpcji.

Wyniki badań wykazały, że chemiczna aktywacja nasion kopru włoskiego i kminku zwyczajnego umożliwiła uzyskanie adsorbentów o powierzchni właściwej odpowiednio 1145 i 1162 m²/g. Przeprowadzone testy adsorpcyjne wykazały, że badane materiały charakteryzują się pojemnościami sorpcyjnymi mieszczącymi się w przedziale od 428 do 532 mg/g. Stwierdzono ponadto, że adsorpcja błękitu metylenowego przebiega zgodnie z modelem Langmuira, natomiast czerwieni metylowej – z modelem Freundlicha. Obliczone parametry termodynamiczne wskazały, że proces adsorpcji badanych barwników ma charakter endotermiczny i spontaniczny. Badania kinetyczne wykazały, że adsorpcja obu barwników na otrzymanych węglach aktywnych przebiega zgodnie z modelem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu.

1. R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M.J. Iqbal, M.A. Hussain, Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2021, 28, 9050-9066.
2. A.K. Mohanty, S. Vivekanandhan, O. Das, L.M. Romero Millán, N.B. Klinghoffer, A. Nzihou, M. Misra, Nat. Rev. Methods Primers. 2024, 4(1), 19.

Calcination Temperature and Atmosphere as Key Factors in Core-Shell NMC Cathode Synthesis

Natalia Firlej¹, Michał Grygiel¹, Magdalena Winkowska-Struzik¹, Michał Struzik²,
Alicja Głaszczka¹, Dominika A. Buchberger¹, Andrzej Czerwiński¹

1. University of Warsaw, Faculty of Chemistry, Ludwika Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland
2. Warsaw University of Technology, Faculty of Physics, Koszykowa 75, 00-662 Warsaw, Poland
na.firlej@student.uw.edu.pl

With the growing demand for portable energy storage, lithium-ion battery materials remain a central focus of research—particularly the development of advanced cathode materials. Among the most extensively studied and widely used cathodes is lithium nickel manganese cobalt oxide, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$, valued for its high energy density and relatively cost-effective elemental composition. Optimizing the electrochemical performance and safety of NMC materials requires precise control over their elemental ratios. Increasing the nickel content enhances discharge capacity but also promotes thermally driven phase transitions, which can compromise cycling stability and structural integrity [1]. A promising strategy to address this trade-off involves designing cathodes with a compositional gradient structure. This approach features a nickel-rich core to maximize capacity, surrounded by a shell enriched in manganese and cobalt to enhance structural stability. This arrangement secures the high-capacity nickel-rich core with a stable nickel-poor shell [2] and aims to provide high capacity without loss in cycling stability. While Mn-rich gradient structures are common, early results suggest Co-rich outer layers offer superior stability. Co-rich compositions better resist cracking and degradation of primary grains than Mn-rich ones [3].

This research explores a synthesis pathway for core-shell NMC materials featuring a high-nickel core and a cobalt-rich shell. The process begins with the coprecipitation of complex metal hydroxide core precursors in a Couette–Taylor flow reactor, followed by the controlled deposition of the shell layer using the same reactor setup. The study investigates how calcination temperature, atmosphere, and specific process steps influence the resulting material structure. Depending on these conditions, the material may retain its intended core-shell architecture or undergo solid-state diffusion, leading to a gradient or uniform composition, as reported in earlier studies [4]. To evaluate the influence of processing conditions, a comprehensive characterization of the synthesized materials was conducted. Scanning electron microscopy combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) was used to examine particle morphology and to perform detailed elemental mapping of both core and core-shell powders. The crystal structure was analyzed by X-ray powder diffraction (XRD), providing insight into phase composition and lattice parameters. Additionally, Raman spectroscopy was utilized to assess structural consistency between the core and shell regions and to detect any potential impurities introduced during synthesis.

This work was funded by the National Science Center in Poland through the Sonata 17 programme (No. UMO-2021/43/D/ST5/03094).

[1] Entwistle, Thomas, et al. Co-precipitation synthesis of nickel-rich cathodes for Li-ion batteries. *Energy Reports* 8, 67–73 (2022).

[2] Hou, Peiyu, et al. Core-shell and concentration-gradient cathodes prepared via co-precipitation reaction for advanced lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 5, 4254–4279 (2017).

[3] Liu, Tongchao, et al. "Rational design of mechanically robust Ni-rich cathode materials via concentration gradient strategy." *Nature communications* 12.1 (2021): 6024.

[4] Firlej, Natalia, et al. "Synthesis of High-Performance Lithium-Ion Batteries with Core-Shell NMC of Various Compositions." 247th ECS Meeting (May 18-22, 2025). ECS, 2025.



Przesiewowa analiza ścieków szpitalnych – w poszukiwaniu farmaceutycznych „hot spots” zanieczyszczenia środowiska

Joanna Wilk, Sylwia Bajkacz

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska.
joanna.wilk@polsl*

Obecnie farmaceutyki można znaleźć zarówno w środowisku wodnym, jak i glebowym. Ścieki szpitalne są jednym z głównych źródeł emisji tych zanieczyszczeń, a stężenia leków są tam wyższe niż w ściekach bytowych. W przypadku niektórych związków nawet niskie stężenia stanowią poważne zagrożenie dla organizmów wodnych. W Polsce nie ma wymogów prawnych nakazujących budowę przyszpitalnych oczyszczalni ścieków, a większość komunalnych oczyszczalni nie jest zaprojektowana tak, aby umożliwiać usunięcie farmaceutyków, które zostają następnie rozdystrybuowane w środowisku. Opierając się na powyższych informacjach można uznać ścieki szpitalne za pierwotne, główne źródło emisji leków wykorzystywanych w lecznictwie zamkniętym, ale także istotny nośnik pozostałych leków. Stanowią zatem idealny punkt początkowy monitoringu środowiskowego pod kątem obecności i dalszych losów tych mikrozanieczyszczeń.

Celem badań była półilościowa analiza ścieków pochodzących ze 64 szpitali publicznych rozmieszczonych w całym kraju (3–5 szpitali z każdego województwa) na obecność leków z różnych grup terapeutycznych, w tym leków przeciwbakteryjnych, przeciwbólowych, hormonalnych, onkologicznych oraz wpływających na ośrodkowy układ nerwowy. Ścieki pobierane były w okresach zimowym oraz letnim, przygotowane z wykorzystaniem ekstrakcji do fazy stałej (SPE) i analizowane z wykorzystaniem chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas (LC-MS/MS). Otrzymane wyniki razem z regionalnymi danymi demograficznymi oraz parametrami charakteryzującymi wybrane placówki medyczne poddane zostały analizom statystycznym w celu poszukiwania sezonowych tendencji powiązanych z ryzykiem zanieczyszczenia na danym obszarze.

Podziękowanie: Badania sfinansowano z projektu NCN (OPUS 23) nr 2022/45/B/NZ7/00793.

1. O. Frédéric, Chemosphere. 2014, 115, 31-39.
2. E. S. da Silva, Sci. Total Environ. 2025, 179132.

Jak ciśnienie gazu wpływa na morfologię widma emisyjnego wyładowania jarzeniowego generowanego w kontakcie z ciekłą katodą?

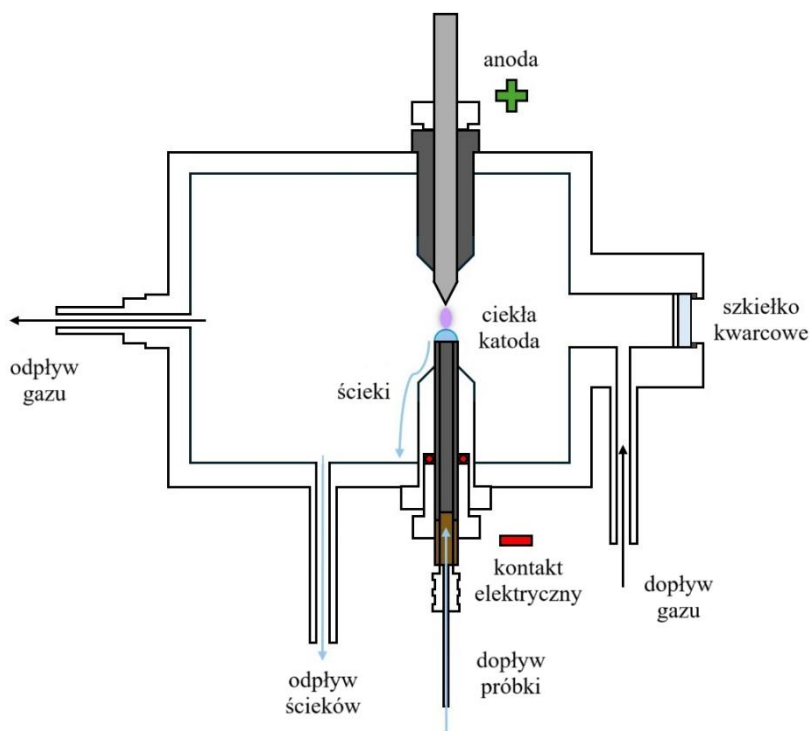
Klaudia Kowalczyk, Krzysztof Gręda, Paweł Pohl

Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

klaudia.kowalczyk@pwr.edu.pl

Wyładowanie jarzeniowe generowane w kontakcie z ciekłą katodą (ang. solution cathode glow discharge, SCGD) jest intensywnie rozwijanym źródłem wzbudzenia w optycznej spektrometrii emisyjnej (ang. optical emission spectrometry, OES) [1]. W ciągu ostatnich kilku dziesięcioleci prowadzono liczne badania mające na celu określenie wpływu kluczowych parametrów układu wyładowczego na morfologię widma emisyjnego, takich jak napięcie i natężenie prądu, odległość międzyelektrodowa, geometria elektrod, pH analizowanego roztworu oraz rodzaj gazu wyładowczego [2,3]. Zaskakujące jest, że pomimo rozległych badań nad SCGD, wpływ ciśnienia gazu został jak dotąd zbadany jedynie w jednej pracy [4].

W niniejszej pracy skonstruowano układ do generowania SCGD pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego (Rys. 1.) oraz zbadano wpływ ciśnienia różnych gazów wyładowczych (tj. powietrza, CO₂, He i Ar) na morfologię rejestrowanych widm emisyjnych.



Rys. 1. Schematyczny rysunek układu skonstruowanego do generowania SCGD pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia atmosferycznego.

Kluczowym wynikiem było to, że zwiększenie ciśnienia powodowało kilkukrotny wzrost intensywności linii atomowych Ag, Ca, Cd, Co, Cs, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sr oraz Tl, co skutkowało proporcjonalnym obniżeniem granic wykrywalności tych pierwiastków.

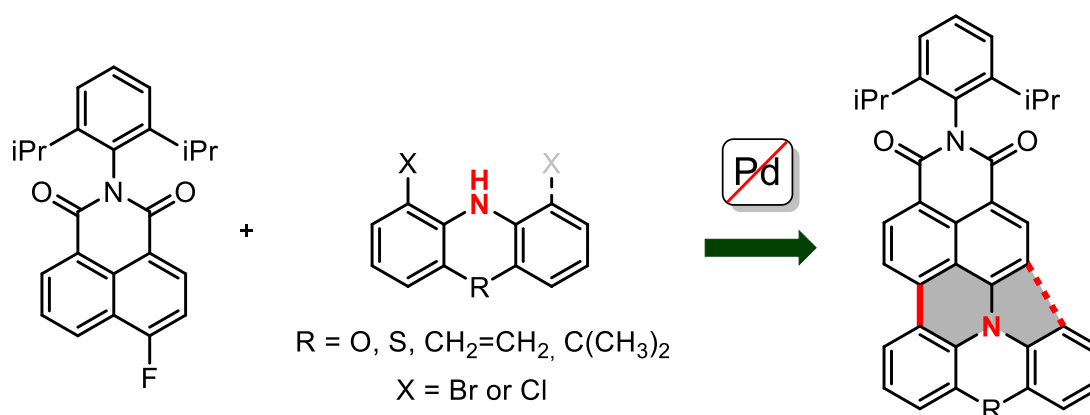
1. T. Cserfalvi, P. Mezei, J. Anal. At. Spectrom. 1994, 9, 345-349
2. T. Cserfalvi, P. Mezei, P. Apai, J. Phys. D: Appl. Phys. 1993, 26, 2184
3. J. Wang, W. Li, P. Zheng, B. Li, B. Zhang, L. Guo, H. Tian, D. Dong, J. Anal. At. Spectrom. 2025, 40, 346
4. P. Mezei, T. Cserfalvi, M. Jánosy, J. Anal. At. Spectrom. 1997, 12, 1203-1208

Trzy w jednym: nieoczekiwana reaktywność 1,8-naftalimidu jako narzędzie do otrzymywania materiałów dla optoelektroniki

Krzysztof Bartkowski, Emran Masoumifeshani, Urszula Klimczak, Martyna Kotowska, Bartłomiej Furman, Cina Foroutan-Nejad, Marcin Lindner

Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa. krzysztof.bartkowski@icho.edu.pl

Pochodne 1,8-naftalimidu (NI) zajmują ważne miejsce w grupie funkcjonalnych barwników organicznych. Specyficzna budowa umożliwia ich modyfikację, poprawiające właściwości fizykochemiczne i fotofizyczne, kluczowe z punktu widzenia użyteczności materiału do zastosowania w nowoczesnej optoelektronice – rozpuszczalność, przewodność, a zwłaszcza odpowiedź optyczną. Dodatkowo silnie akceptorowy charakter 1,8-naftalimidu pozwala na budowę struktur typu donor-akceptor, które przy odpowiednio dobranych parametrach, wykazują termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję (TADF). Kluczowym czynnikiem dla strojenia absorpcji i emisji jest kontrola nad stopniem komunikacji pomiędzy donorem i akceptorem. Osiągnąć to można przez zmianę geometrii cząsteczki, co wiąże się z usztywnieniem lub większą swobodą rotacji obu jednostek. Planarność całego układu można wymusić przez wprowadzenie dodatkowych wiązań, co stanowi wyzwanie w odniesieniu do amin aromatycznych zawierających heteroatomy inne niż azot.



Rys. 1. Otrzymywanie emiterów typu donor-akceptor opartych na rdzeniu naftalimidowym.

Prezentowane przez nas nowe podejście syntetyczne umożliwia utworzenie nowych pochodnych typu donor-akceptor poprzez utworzenie dwóch lub trzech wiązań w jednej reakcji między 1,8-naftalimidem i aminą aromatyczną, bez konieczności użycia katalizatora opartego na kompleksach metali przejściowych. Wszystkie produkty wykazują wysoką wydajność kwantową luminescencji, zaś strojenie odpowiedzi jest możliwe za pomocą zmiany heteroatomu w strukturze aminy lub zmiany liczby wiązań między NI i aminą.

1. K. Bartkowski *et al*, *Chem. Sci.*, **2022**, 13, 10119-10128.
2. K. Würthner *et al*, *Chem. Sci.*, **2023**, 14, 284-290.
3. K. Bartkowski *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202423282.

Receptory molekularne kationów oparte o pochodne bis- i –tris sumanenowe

Joachim Ażgin^a, Stanisław Kulczyk^a, Hidehiro Sakurai^{b,c}, Wojciech Wróblewski^a and Artur Kasprzak^a

^{a)} Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego Str. 3, 00-664 Warsaw, Poland

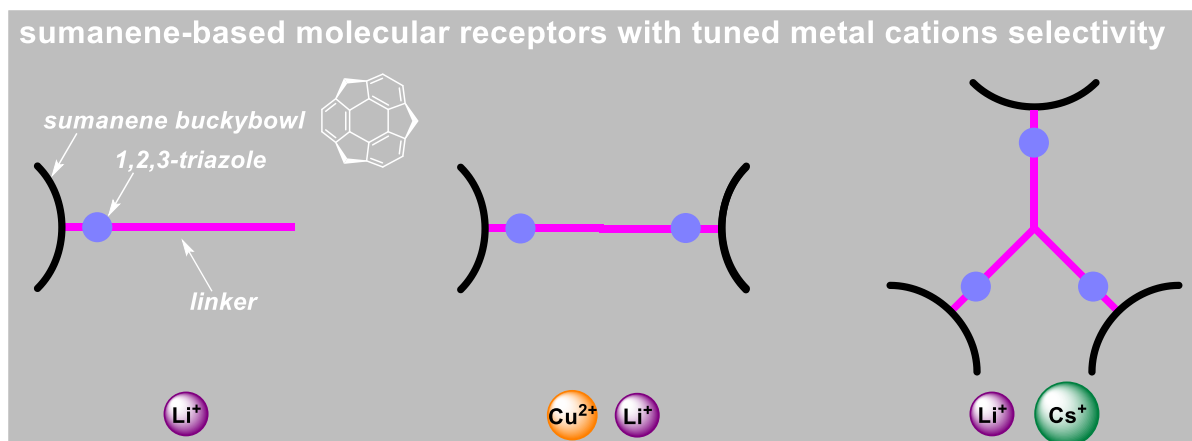
^{b)} Division of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, 565-0871 Osaka, Japan

^{c)} Innovative Catalysis Science Division, Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives (ICS-OTRI), Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan

joachim.azgin.dokt@pw.edu.pl

Projektowanie receptorów molekularnych na bazie sumanenu stanowi nową dziedzinę stosowanej chemii supramolekularnej tego związku. W tej pracy przedstawiono nową klasę receptorów molekularnych na bazie sumanenu, charakteryzującą się obecnością dwóch lub trzech jednostek sumanenu połączonych poprzez grupy 1,2,3-triazolowe. Opisane pochodne sumanenu zostały zsyntetyzowane przy użyciu reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji (podejście typu click chemistry).

Stwierdzono, że zaprezentowane związki rozpoznają kationy metali zarówno w roztworze (badania spektrofotometryczne), jak i w układzie heterogenicznym (membrana polimerowa czujników potencjometrycznych). Dla omawianych cząsteczek zaobserwowano wygaszanie fluorescencji po dodaniu kationów metali, przy czym wartości stałej Sterna-Volmera wynosiły 10^6M^{-1} . Wyniki spektrofotometryczne i potencjometryczne są w dobrej korelacji ze sobą, ujawniając preferencyjne wiązanie kationów litu (Li^+), cezu (Cs^+) lub miedzi(II) (Cu^{2+}) w zależności od struktury receptora. Wyniki wskazały na atrakcyjne możliwości projektowania nowych receptorów molekularnych opartych na sumanenie i dostrajania ich selektywności w kierunku różnych kationów metali.



Rys. 1. Schematy struktur otrzymanych receptorów molekularnych

1. Joachim Ażgin, Stanisław Kulczyk, Hidehiro Sakurai, Wojciech Wróblewski, Artur Kasprzak. Sumanene-based triazole-linked receptors, Journal of Materials Chemistry C, publikacja w trakcie recenzji.

Nowe optyczne materiały sensorowe z wykorzystaniem makrocyklicznych związków azowych do selektywnego rozpoznawania histydyny

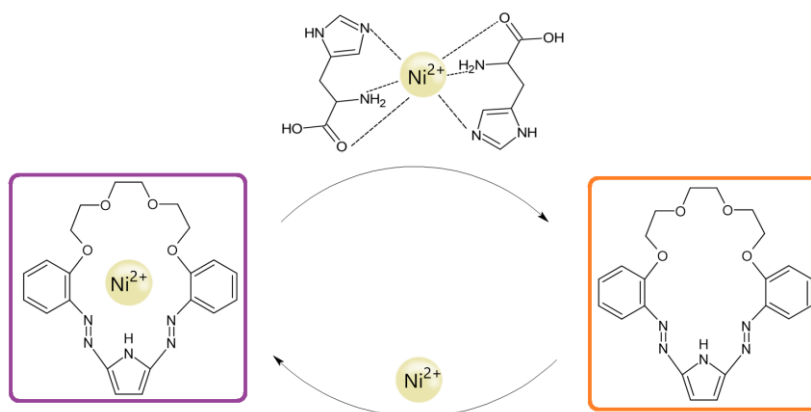
Michał Aszyk, Ewa Wagner-Wysiecka

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

michal.aszyk@pg.edu.pl

Świat nieustannie zmierza w kierunku miniaturyzacji oraz upraszczania rozwiązań technicznych, w których wykorzystuje się zdobycze nauki z różnych jej dziedzin. W przypadku czujników chemicznych, często stosuje się podejście supramolekularne [1]. Jednym z popularniejszych rozwiązań jest wykorzystanie układu opartego na wymianie wskaźnika (IDA - Indicator Displacement Assay) [2]. Metodyka IDA sprawdza się m.in. w poszukiwaniu rozwiązań dla czujników optycznych, pozwalając na opracowanie szybkich, tanich i wygodnych metod wykrywania lub oznaczania różnych analitów [3]. Wśród receptorów molekularnych na szczególną uwagę zasługują makrocykliczne związki azowe, które dzięki swoim właściwościom spektralnym oraz zdolności selektywnego tworzenia kompleksów z jonami metali mogą być z sukcesem wykorzystane jako składniki warstw receptorowych czujników optycznych. Ich względnie prosta synteza i właściwości sprawiają, że są one atrakcyjną grupą receptorów molekularnych w zastosowaniach analitycznych.

Histydyna pełni ważne funkcje w organizmie, dlatego zaliczana jest do istotnych aminokwasów. Poziom tego aminokwasu w płynach ustrojowych może się zmieniać i być charakterystyczny dla określonych jednostek chorobowych, co może mieć znaczenie diagnostyczne. Dlatego poszukuje się coraz doskonalszych metod jej wykrywania i oznaczania [4,5]. Zaproponowane rozwiązanie materiału sensorowego czułego na histydynę opiera się na układzie IDA. Zastosowano kompleks 21-członowej pochodnej zawierającej dwie grupy azowe oraz resztę pirolu jako fragmenty makropierścienia [6] z jonami Ni^{2+} . Rys. 1 przedstawia mechanizm rozpoznania molekularnego histydyny z wykorzystaniem zaproponowanego układu typu IDA.



Rys. 1. Wykrywanie histydyny: przez kompleks niklu(II) z pochodną pirolu, podejście IDA.

1. J. M. Lehn, *Science.*, 1993, 260, 1762-1763.
2. A.C. Sedgwick, J.T. Brewster, T. Wu, X. Feng, S.D. Bull, X. Qian, J. L. Sessler, T.D. James, E.V. Anslyn, X. Sun, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50, 9-38.
3. X. Du, X. Xie, *Sens. Actuators: B. Chem.*, 2021, 335, 129368.
4. A. F. Kateshali, F. Moghzi, J. Soleimannejad, J. Janczak, *Inorg. Chem.*, 2024, 63, 7, 3560-3571.
5. K. Z. Wang, C. Y. Han, X. Z. Feng, G. C. Han, H. B. Kraatz, *Microchem. J.*, 2025, 208.
6. B. Galiński, E. Wagner-Wysiecka, *Sens. Actuators: B. Chem.*, 2022, 361, 131678.

Nowe podejście w syntezie wielopierścieniowych pochodnych indoli

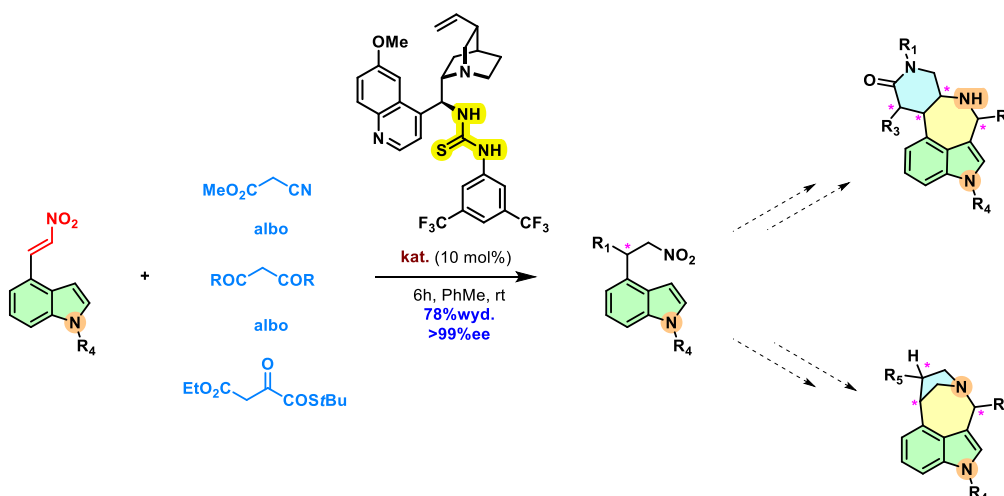
Bartosz Turek¹, Rafał Kowalczyk¹

¹ Katedra Chemii Bioorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Łukasiewicza 2, 50-370, Wrocław

adres e-mail: bartosz.turek@pwr.edu.pl

Alkaloidy indolowe stanowią fascynującą klasę związków chemicznych, występujących naturalnie, a także dostępnych syntetycznie. Przez wyjątkowe bogactwo strukturalne oraz szerokie spektrum zastosowań ich synteza od lat stanowi atrakcyjny cel badawczy. Spośród różnorodnych typów szkieletów molekularnych, szczególne zainteresowanie wzbudzają *N*-skondensowane policykliczne indole, które tworzą istotną klasę związków znajdującą zastosowanie w farmakologii (np. *Ergotamina*, *Tadalafil*), rolnictwie (herbicydy), przemyśle (barwniki) oraz chemii organicznej (syntetyczne bloki budulcowe) [1-2]. W konsekwencji, projektowanie i synteza nowych pochodnych indolowych pozostają jednym z kluczowych celów współczesnej chemii organicznej [3]. Co więcej, ze względu na obecność licznych centrów stereogenicznych w wielu z tych cząsteczek, opracowanie stereoselektywnych strategii syntetycznych stanowi istotne wyzwanie badawcze.

Dotychczasowe podejścia w syntezie policyklicznych indoli skupiają się przede wszystkim na wykorzystaniu (a) cyklizacji katalizowanych metalami przejściowymi, (b) reakcji Picteta-Spenglera oraz (c) C-H funkcjonalizacji, które efektywnie prowadzą do generowania pożądaných układów indolowych [4-6]. Zaproponowane podejście syntetyczne skupia się na konstrukcji nowych układów pierścieniowych wykorzystujących dwa kluczowe elementy strukturalne szkieletu indolu: funkcjonalizacja w pozycji C4 i nukleofilowość pozycji C3 (Rys. 1).



Rys. 1. Wykorzystanie reakcji Picteta-Spenglera w generowaniu wielopierścieniowych pochodnych indoli.

Dobór optymalnego układu katalitycznego oraz optymalizacja warunków reakcji doprowadziły do otrzymania adduktu Michaela z wysoką wydajnością i doskonałym nadmiarem enancjomerycznym. W kolejnych etapach addukt został przekształcony w nowe pochodne policykliczne zawierające nowe grupy funkcyjne umożliwiające dalszą dekorację strukturalną.

1. N. Fuentes, W. Kong, L. Fernández-Sánchez, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 964–973.
2. Z. Dong, X.-W. Zhang, W. Li, W.-Y. Wang, *Org. Lett.* 2019, 21, 1082–1086.
3. F. Zhang, H.S. Sasmal, C.G. Daniliuc, *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 15695–15701.
4. S. Zhang, Y. Cai, H. Zou, *ChemistrySelect* 2020, 5, 4619–4622.
5. J. Tummatorna, S. Ruchirawata, Ch. Thongsornklee, *Synthesis* 2023, 55, 3073–3089.
6. G.V. Ramakrishna, L.P. Pop, Z. Latif, H.K.V. Suryadevara, *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 20062–20072.

Zjawisko mieszania protonów podczas fragmentacji jonów peptydów i białek metodą UVPD

Maciej Modzel¹, Daniel T. Weltz Wollenberg², Morten Trelle³,
Martin R. Larsen⁴, Thomas J. D. Jørgensen⁴

1. Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii

2. Novozymes, Copenhagen, Denmark

3. Svendborg Hospital, Svendborg, Denmark

4. University of Southern Denmark, Department of Biochemistry and Molecular Biology, Odense, Denmark

maciej.modzel@uwr.edu.pl

Fotodysocjacja światłem ultrafioletowym (Ultraviolet Photodissociation, UVPD) jest coraz chętniej stosowana jako metoda fragmentacji w spektrometrii mas. Jest to metoda komplementarna do znacznie popularniejszych metod kolizyjnych i elektronowych, takich jak CID, HCD czy ETD. Zastosowanie jej do jonów peptydów czy białek często owocuje znacząco wyższym pokryciem sekwencji. Jest ona uważana za łagodną metodę fragmentacji, a więc taką, która nie wywołuje silnego wibracyjnego wzbudzenia jonów. Z tego względu powinna bardzo dobrze nadawać się do analizy wrażliwych modyfikacji potranslacyjnych [1]. Niski stopień wzbudzenia wibracyjnego połączony z szybką fotodysocjacją powinien skutkować uzyskaniem dużej liczby fragmentów zawierających nienaruszoną modyfikację, co pozwoli na precyzyjne określenie jej lokalizacji.

Te same zalety powinny również uczynić z UVPD świetną metodę do analizy przestrzennego rozmieszczenia deuteru w jonach peptydów i białek poddanych częściowej selektywnej deuteracji. Metody kolizyjne, takie jak CID, prowadzą do zaniku informacji o przestrzennym rozkładzie deuteru ze względu na zjawisko mieszania protonów (hydrogen scrambling). Z tego powodu metodami z wyboru, gdy konieczne jest ustalenie rozłożenia deuterionów z dokładnością do pojedynczych reszt aminokwasowych są metody elektronowe – przede wszystkim ETD oraz ECD. Jako że UVPD oferuje wysokie pokrycie sekwencji, produkując jednocześnie jony innego typu, powinno znaleźć zastosowanie przy analizie struktur białek bazującej na wymianie wodorów-deuter [2].

Przedstawię tutaj wyniki badania wpływu UVPD na rozmieszczenie deuteru w peptydowej sondzie wykorzystywanej do oceny stopnia mieszania wodorów [3]. Wyniki uzyskane przy wykorzystaniu jedyne komercyjnie dostępnego spektrometru mas z wbudowanym oprzyrządowaniem umożliwiającym prowadzenie fragmentacji metodą UVPD (Thermo Fusion Lumos Tribrid) jednoznacznie wskazują na wysoki poziom mieszania wodorów, a co za tym idzie – wysoki poziom wzbudzenia wibracyjnego jonów podczas fragmentacji. Jest to sprzeczne z wcześniejszymi wynikami uzyskiwanymi na modyfikowanym spektrometrze Synapt G2 [4]. Przy pomocy eksperymentów MS³ jednoznacznie wskazujemy, że wzbudzanie wibracyjne zachodzi podczas samego naświetlania jonów promieniowaniem ultrafioletowym, a przed pęknięciem wiązań chemicznych. Przyczyna prawdopodobnie leży w ultrawysokiej próżni, niezbędnej dla uzyskania wysokiej czułości, dokładności i rozdzielczości charakterystycznej dla aparatów typu Orbitrap [5].

1. K.L. Fort, A. Dyachenko, C.M. Potel, E. Corradini, F. Marino, A. Barendregt, et al. Anal Chem. 2016, 88, 2303
2. N.I. Brodie, R. Huguet, T. Zhan, R. Viner, V. Zabrouskov, J. Pan, et al. Anal Chem 2018, 90, 3079
3. K.D. Rand, T.J.D. Jørgensen. Anal Chem. 2007, 79, 8686
4. U.H. Mistarz, B. Bellina, P.F. Jensen, J.M. Brown, P.E. Barran, K.D. Rand. Anal Chem 2018, 90, 1077
5. M. Modzel, D.T.W. Wollenberg, M.B. Trelle, M.R. Larsen, T.J.D. Jørgensen. Anal Chem. 2021, 93, 691

Tlenek litowo-manganowy uzyskany z recyklingu ogniw pierwotnych i jego zastosowanie w ogniwach litowo-jonowych

Michał Grygiel¹, Witold Uhrynowski¹, Maciej Boczar¹, Andrzej Czerwiński¹

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1, 02-093 Warszawa

mm.grygiel2@uw.edu.pl

Wzrost zapotrzebowania na magazyny energii, zwłaszcza wobec wysokich kosztów ich wytwarzania oraz dążenie do produkcji zgodnie z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym powodują, że badania nad ogniwami litowo-jonowymi wykorzystującymi surowce z recyklingu zyskują coraz większą uwagę[1,2]. Jednym z obiecujących rozwiązań jest odzyskiwanie surowców, takich jak związki manganu, z baterii alkalicznych cynkowo-manganowych[3], które odpowiadają za 48,2 % światowej produkcji ogniw pierwotnych[4].

Celem niniejszej pracy było uzyskanie materiału elektrody dodatniej do ogniw litowo-jonowych w postaci tlenku litowo-manganowego o strukturze spinelu, z wykorzystaniem surowców uzyskanych z przetwarzania zużytych ogniw cynkowo-manganowych.

W pierwszej kolejności zużyte baterie cynkowo-manganowe poddano obróbce mechanicznej, a następnie przeprowadzono etapy oczyszczania i wydzielenia substancji zawartych w uzyskanej masie czarnej. Frakcją główną stanowiła mieszanina tlenków manganu, które po redukcji wytrącono w postaci soli i poddano kilkietapowemu oczyszczaniu, celem ograniczenia ich zanieczyszczenia. Sole te posłużyły do syntezy tlenku litowo-manganowego o strukturze spinelu (LiMn_2O_4 , LMO). Następnie, otrzymany materiał elektrodowy scharakteryzowano pod kątem strukturalno-morfologicznym z wykorzystaniem metod m.in. XRD, SEM, BET, a także elektrochemicznie, w układzie trójelektrodowym z metalicznym litem jako elektrodą pomocniczą i odniesienia. Badania potwierdziły uzyskanie czystych fazowo materiałów o strukturze spinelu oraz korzystne parametry użytkowe materiału w układzie litowo-jonowym.

Przeprowadzone badania pozwoliły na analizę wpływu warunków otrzymywania prekursorów manganowych oraz syntezy LMO na czystość fazową, parametry strukturalne oraz elektrochemiczne, tj. pojemność właściwą, stabilność materiału w kolejnych cyklach chronopotencjometrycznego ładowania/rozładowania i odporność na wysokie natężenia prądu. Uzyskane wyniki mogą przyczynić się do rozwoju metod recyklingu zakładających wykorzystanie odpadowych ogniw pierwotnych do produkcji akumulatorów.

Podziękowanie: Przedstawione rezultaty badań są wynikiem realizacji projektu pt. „Opracowanie biologiczno-chemicznej technologii zwiększającej efektywność recyklingu baterii i akumulatorów, w tym Li-ion, w aspekcie odzysku surowców strategicznych i ich powtórnego wykorzystania (IMPERION)” w ramach programu LIDER XIII realizowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, LIDER13/0300/2022.

1. L. Penwei, L. Shaohua, Z. Lin, L. Qiuyue, W. Yikay, L. Yicheng, X. Can, G. Jia, C. Peam, X. Xiaoning, J. Energy Chem. 2024 89, 144-171.
2. P. Ghisellini, C. Cialani, S. Ulgiati J., Clean. Prod. 2016 114, 11–32.
3. S. Maryam Sadeghi, J. Jesus, Helena M.V.M. Soares, Waste Manag. 2020 113, 342-350.
4. Market.US. Primary Battery and Cell Market 2025-2034, 2025, Market.US: Prudour Pvt. Ltd. New York, USA.

Profilowanie specyficzności substratowej SUMO-specyficznych proteazBartłomiej Skinderowicz, Wioletta Rut*Katedra Chemii Biologicznej i Bioobrazowania, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław**bartlomiej.skinderowicz@pwr.edu.pl*

SUMOilacja to potranslacyjna modyfikacja białek, polegająca na kowalencyjnym przyłączeniu małych białek modyfikujących podobnych do ubikwityny (ang. *small ubiquitin-like modifier*, SUMO) do białka docelowego [1]. Wysoka dynamiczność i odwracalność tego procesu wynika z aktywności enzymów katalizujących koniugację oraz dekonjugację białek SUMO [1]. Hydroliza wiązań między białkiem docelowym a SUMO zachodzi z udziałem proteaz SENP (ang. *SUMO-specific proteases* lub *senptrin-specific proteases*) [2]. Enzymy te odgrywają istotną rolę zarówno w prawidłowych, jak i patologicznych procesach komórkowych [2]. Rodzina SENP stanowi interesujący cel badawczy oraz terapeutyczny, jednakże dotychczas brak jest selektywnych narzędzi chemicznych, umożliwiających poznanie dokładnych funkcji biologicznych poszczególnych proteaz SENP [1].

Głównym wyzwaniem w badaniach aktywności poszczególnych proteaz SENP jest ich podobna specyficzność substratowa. W organizmie ludzkim sześć proteaz SENP rozpoznaje trzy główne izoformy białka SUMO [2]. Dlatego narzędzia chemiczne projektowane w oparciu o natywną strukturę SUMO nie są wystarczające, aby jednoznacznie stwierdzić, która z proteaz SENP jest aktywna w danych warunkach.

Rozwiązaniem tego problemu może być modyfikacja C-końcowego fragmentu SUMO przy pomocy aminokwasów nieproteinogenicznych. Takie podejście, opracowane w naszym zespole, umożliwiło stworzenie selektywnych narzędzi chemicznych do badania aktywności enzymów deubikwitynujących (DUBs) [3] i stanowi obiecującą strategię również w przypadku proteaz SENP. W celu określenia profili specyficzności substratowej poszczególnych proteaz SENP przeprowadzono badania kinetyczne z wykorzystaniem hybrydowych kombinatorycznych bibliotek substratowych HyCoSuL (ang. *Hybrid Combinatorial Substrate Library*). Uzyskane wyniki pozwolą na opracowanie optymalnych sekwencji peptydowych, które zostaną wykorzystane w syntezie specyficznych substratów fluorogenicznych oraz markerów chemicznych opartych na strukturze białek SUMO, przeznaczonych do badania aktywności poszczególnych proteaz SENP.

Projekt jest realizowany w ramach grantu 2021/41/B/ST4/02789 (OPUS-21, Narodowe Centrum Nauki).

1. Claessens LA, Vertegaal ACO. SUMO proteases: from cellular functions to disease. *Trends Cell Biol.* 2024;34(11):901-912. doi:10.1016/j.tcb.2024.01.
2. Drag M, Salvesen GS. DeSUMOylating enzymes--SENPs. *IUBMB Life.* 2008;60(11):734-742. doi:10.1002/iub.113
3. Rut W, Zmudzinski M, Snipas SJ, Bekes M, Huang TT, Drag M. Engineered unnatural ubiquitin for optimal detection of deubiquitinating enzymes. *Chem Sci.* 2020;11(23):6058-6069. Published 2020 May 27. doi:10.1039/d0sc01347a



Ile atomów metali może związać jedna porfiryra? Analiza strukturalna i spektroskopowa hybryd porfiryra-klastrowych

Paulina Krzyszowska,¹ E. Ganczar¹, Ewa Pacholska-Dudziak¹

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

paulina.krzyszowska@uwr.edu.pl

Analogi porfiryra, w których atomy azotu w rdzeniu makrocyklu zostały zastąpione innymi atomami tworzą klasę heteroporfiryra. Przykładami takich związków są telluraporfiryry, wykazujące wyjątkowe właściwości dzięki obecności podjednostek tellurofenu w makrocyklu. Ich reaktywność na atomie telluru, taka jak chlorowanie lub utlenianie, została zaobserwowana w przypadku 21-telluraporfiryra i 23-tellura-21-karborporfiryra.¹⁻³ W wyniku reakcji 21,23-ditelluraporfiryry z kwasem solnym nastąpiło usunięcie atomów telluru, co doprowadziło do przekształcenia makrocyklu w 21,23-diakwaporfiryrynę, hybrydę porfiryra-anulennową.⁴ Ponadto, w obecności soli metali (Pd, Pt, Rh) pierścienie tellurofenowe 21,23-ditelluraporfiryry zostały przekształcone w jednostki metalacyklopentadienowe osadzone w makrocyklu. W ten sposób otrzymano 21-metala-23-telluraporfiryry i 21,23-dimetalarporfiryry – pierwsze porfiryry zawierające metale przejściowe w szkieletie makrocyklu.⁵

Reakcja 21,23-ditelluraporfiryry ze źródłem rutenu(0) dała, oprócz klasycznej 21-rutena-23-telluraporfiryry, kilka wielojądrowych związków, które są hybrydami porfiryra-klastrowymi. Atomy rutenu znajdują się w pozycjach 21. i 23. szkieletu porfiryrowego, a pozostałe atomy metalu, w liczbie od jednego do pięciu, są związane powyżej lub/i poniżej płaszczyzny makrocyklu. Poza scharakteryzowaniem produktów, przeanalizowano wpływ dodatkowo związanych grup $[Ru_xTe_y(CO)_z]$ na przesunięcia chemiczne sygnałów w spektroskopii NMR oraz na geometrię produktów na podstawie otrzymanych struktur krystalicznych.



Rysunek 1. Graficzne przedstawienie hybryd porfiryra-klastrowych.

1. M. Abe, M. R. Detty, O. O. Gerlits, D. K. Sukumaran, *Organometallics* **2004**, 4513.
2. L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, P. J. Chmielewski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 2252.
3. T. D. Lash, D. I. AbuSalim, G. M. Ferrence, *Inorg. Chem.* **2021**, 9833.
4. E. Pacholska, L. Latos-Grażyński, Z. Ciunik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 4466; E. Pacholska-Dudziak, L. Szterenberga, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2011**, 3500.
5. E. Pacholska-Dudziak, M. Szczepaniak, A. Książek, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 8902; E. Pacholska-Dudziak, G. Vetter, A. Góratowska, A. Białońska, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2020**, 16011; G. Vetter, A. Białońska, P. Krzyszowska, S. Koniarz, E. Pacholska-Dudziak, *Chem. Eur. J.* **2022**, e2022015; G. Vetter, A. Białońska, A. Jezierska, J. J. Panek, E. Pacholska-Dudziak, *Chem. Commun.* **2023**, 6841.

Wykorzystanie dynamicznej spektroskopii impedancyjnej do monitorowania procesu adsorpcji inhibitorów korozji

Hubert Kwiatkowski¹, Dominika Parasińska², Stefan Krakowiak², Paweł Ślepski²

¹*Koło Badaczy Korozji i Naukowe Koło Chemików, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska*

²*Katedra Korozji i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska*

s189130@student.pg.edu.pl

Korozja metali stanowi poważny problem ekonomiczny, a także zagrożenie dla środowiska i bezpieczeństwa ludzi. W celu obniżenia szybkości tego procesu stosuje się m. in. inhibitory korozji.

Na przestrzeni ostatnich lat obiektem zainteresowania naukowców stały się substancje skutecznie spowalniające korozję, a przy tym możliwie nietoksyczne oraz nieszkodliwe dla środowiska. Są to w głównej mierze związki organiczne, których działanie opiera się na adsorpcji na powierzchni metalu i blokowaniu tzw. miejsc aktywnych. Z punktu widzenia poszukiwań nowych związków chemicznych i mieszanin o takich właściwościach, szczególnie ważne jest dogłębne poznanie natury zjawisk zachodzących między cząsteczką inhibitora a powierzchnią metalu. Powszechnie stosowane w tym celu techniki pomiarowe (polaryzacja liniowa, polaryzacja potencjodynamiczna czy elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna) pozwalają jednak na uzyskanie wiarygodnych wyników jedynie wtedy, gdy spełniony jest warunek stacjonarności badanego układu. Uniemożliwia to badanie dynamicznych zmian zachodzących podczas adsorpcji inhibitora.

Jednym z możliwych rozwiązań tego problemu jest zastosowanie dynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (DEIS), metody dedykowanej badaniom nad układami niestacjonarnymi. W ramach wystąpienia zaprezentowano kilka przykładów jej praktycznego wykorzystania do badań nad inhibitorami korozji.

Pierwszy z nich stanowi monitorowanie zmian charakterystyki impedancyjnej elektrody stalowej zanurzonej w roztworze kwasu solnego po dodaniu do roztworu niewielkiej ilości urotropiny. Ponadto, wykonane zostały synchroniczne pomiary DEIS oraz QCM (mikrowaga kwarcowa), co pozwoliło na skorelowanie zmian parametrów elektrochemicznych ze zmianami masy elektrody (w tym przypadku badano korozję miedzi, a jako inhibitor zastosowano benzotriazol). Metodę DEIS zastosowano również do badania zmian zachodzących w badanym układzie wskutek stopniowego zwiększania stężenia inhibitora. Uzyskane w ten sposób wyniki mogą w dalszym kroku zostać wykorzystane do wyznaczenia izotermy adsorpcji.

Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, iż dynamiczna spektroskopia impedancyjna stanowi użyteczne narzędzie do badania zmian elektrochemicznej charakterystyki układu pod wpływem różnych czynników i może zostać z powodzeniem wykorzystana do analizy mechanizmów działania inhibitorów korozji.



Olejki eteryczne jako zamienniki syntetycznych supresantów kielków ziemniaka – aktywność biologiczna a ich skład chemiczny

Klaudia Jakubowska, Julia Kamińska, Kazimierz Warmiński

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Wydział Rolnictwa i Leśnictwa, Katedra Chemii, Koło Naukowe Chemików, klaudia.jakubowska.4@student.uwm.edu.pl

Olejki eteryczne składają się na ogół z mieszanin terpenoidów, fenylopropanoidów, nieterpenowych estrów, aldehydów, alkoholi oraz rzadziej – z innych klas lotnych związków organicznych. Związki te są bardzo interesujące z naukowego i aplikacyjnego punktu widzenia. Dzięki swoim właściwościom (lotności i z reguły przyjemnemu zapachowi), olejki eteryczne znajdują zastosowanie m.in. jako aromaty spożywcze, składniki perfum, kosmetyków, środków higieny osobistej oraz odświeżaczy powietrza. Dodatkowo, ich składniki wykazują działanie biologiczne, takie jak właściwości przeciwzapalne, przeciwutleniające, rozkurczowe, przeciwbakteryjne, przeciwgrzybowe czy też przeciw pasożytnicze. Z tego względu są używane w produkcji leków, preparatów medycznych, środków ochrony roślin oraz repelentów owadów i kleszczy. W ostatnich latach bardzo interesującym zastosowaniem olejków eterycznych jest ochrona bulw ziemniaka w przechowalniach przed przedwczesnym kiełkowaniem (działanie supresyjne). Ograniczanie rozwoju i wzrostu kielków zdecydowanie zmniejsza straty przechowalnicze i polepsza jakość tego ważnego składnika diety człowieka. Zainteresowanie olejkami jako biosupresantami wynika z faktu, że w wielu krajach, w tym również w państwach członkowskich Unii Europejskiej, wycofano z obrotu chemiczne supresanty, głównie chloroprofam (izopropyl-N-(3-chlorofenyl)-karbaminian) ze względu na potencjalne zagrożenia dla zdrowia. Najlepiej opisanym w literaturze naukowej olejkim eterycznym o działaniu supresyjnym jest olejek kminkowy. Jego główny bioaktywny składnik to karwon – cykliczny keton monoterpenowy ($C_{10}H_{14}O$) powodujący obumieranie merystemów ziemniaka nie naruszając pozostałych tkanek. Efektem jest opóźnienie i ograniczenie kiełkowania. W Polsce są już dopuszczone do obrotu preparaty zawierające karwon na bazie olejku eterycznego produkowanego z ziela mięty zielonej (Biox-M, Xeda Mint). Innym stosowanym w praktyce preparatem jest olejek pomarańczowy w preparacie Argos (główny składnik D-limonen). W naszych badaniach wykazaliśmy, że inne olejki eteryczne otrzymane z krajowych surowców roślinnych również działają supresyjnie na kiełki ziemniaka, równie silnie jak olejek kminkowy. Należą do nich m.in. olejki eteryczne z nasion kolendry, kopru ogrodowego, ziela wrotyczu pospolitego czy też żywotnika zachodniego. W referacie podjęta zostanie próba powiązania zawartości głównych składników tych olejków (m.in. karwonu, tujonu) z ich aktywnością biologiczną.

Podziękowanie: Projekt finansowany ze środków budżetu państwa, przyznanych przez Ministra Nauki w ramach Programu „Studenckie Koła Naukowe Tworzą Innowacje” (umowa nr SKN/SP/601034/2024). Projekt pt. „Potencjał gospodarczy, profil chemiczny i aktywność biologiczna krajowych biopółproduktów roślinnych jako substancji czynnych biopestycydów” realizowany jest przez Koło Naukowe Chemików Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie.



Kompozyty węglowe z Fe_3O_4 jako elektrody ujemne w ogniwach sodowo-jonowych

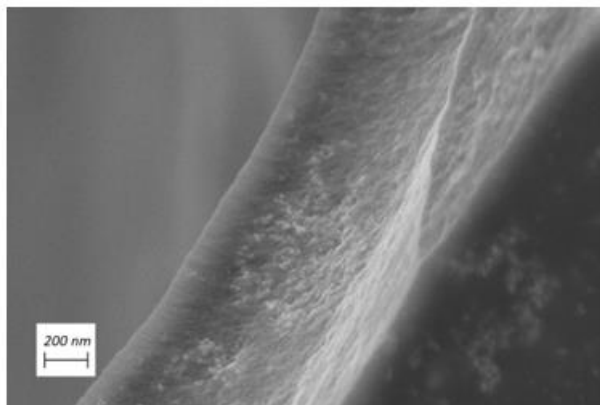
Marta Chmielniak, Oskar Grabowski, Michał Krajewski,
Magdalena Winkowska-Struzik, Andrzej Czerwiński

Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

m.chmielniak@uw.edu.pl

Ze względu na wysoką dostępność i niską cenę sodu, ogniwa sodowo-jonowe są obiecującymi zamiennikami ogniw litowo-jonowych, obecnie szeroko wykorzystywanych m. in. w urządzeniach mobilnych. Jednym z postulowanych materiałów dla elektrod ujemnych w ogniwach sodowo-jonowych jest Fe_3O_4 , o pojemności teoretycznej wynoszącej aż 834 mA g^{-1} [1]. Niestety w praktyce nie obserwuje się aż tak wysokich wartości pojemności właściwej, głównie ze względu na znaczne zmiany objętości materiału podczas ładowania i rozładowania oraz jego niskie przewodnictwo elektronowe [1]. W odpowiedzi na te problemy postuluje się przygotowywanie kompozytów Fe_3O_4 z przewodzącymi materiałami węglowymi. Dodatkowo, matryca węglowa może częściowo niwelować zmiany objętości materiału podczas pracy ogniwa.

W literaturze spotykane są różne ścieżki przygotowania takich materiałów. Po odpowiednich modyfikacjach opublikowanych wcześniej metod [2, 3] uzyskano materiały o porównywalnych pojemnościach właściwych do uprzednio opisanych i wysokich stabilnościach cyklicznych. Zaprezentowane wyniki będą pokazywać efekty domieszkowania prekursora węglowego solą żelaza oraz charakterystykę elektrochemiczną nanocząstek Fe_3O_4 jako składnika różnych kompozytów z matrycą węglową.



Rys. 1. Obraz SEM prezentujący kompozyt węglowy do zastosowań w elektrodach ujemnych ogniw sodowo-jonowych

Zastosowanie uzyskanych produktów w technologii ogniw sodowych może w znacznym stopniu przybliżyć moment komercjalizacji i wprowadzenia układów sodowo-jonowych na rynek baterijny.

Przedstawione rezultaty badań są wynikiem realizacji projektu pt. "Wysokonapięciowe ogniwa sodowo-jonowe na bazie elektrod z eksfoliowanego grafitu" finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach umowy nr 2021/43/D/ST5/01220.

[1] P. Ramesh Kumar i in., High capacity and low cost spinel Fe_3O_4 for the Na-ion battery negative electrode materials, *Electrochimica Acta*, 146, **2014**, 503-510

[2] B. Lobato i in., Sustainable Carbon Materials from Sucrose as Anodes for Sodium-Ion Batteries. *Molecules*. **2025**; 30(5):1003

[3] Junzhe Li i in., Progress and perspectives on iron-based electrode materials for alkali metal-ion batteries: a critical review, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, 4154 – 4229, , 53, 8

Projektowanie nośników leków: synteza cholesterylowej pochodnej β -cyklodekstryny i analiza stechiometrii kompleksów z 5-fluorouracylem

Bartosz Maliszewski^{1,2}, Paweł Misiak¹, Agnieszka Z. Wilczewska¹.

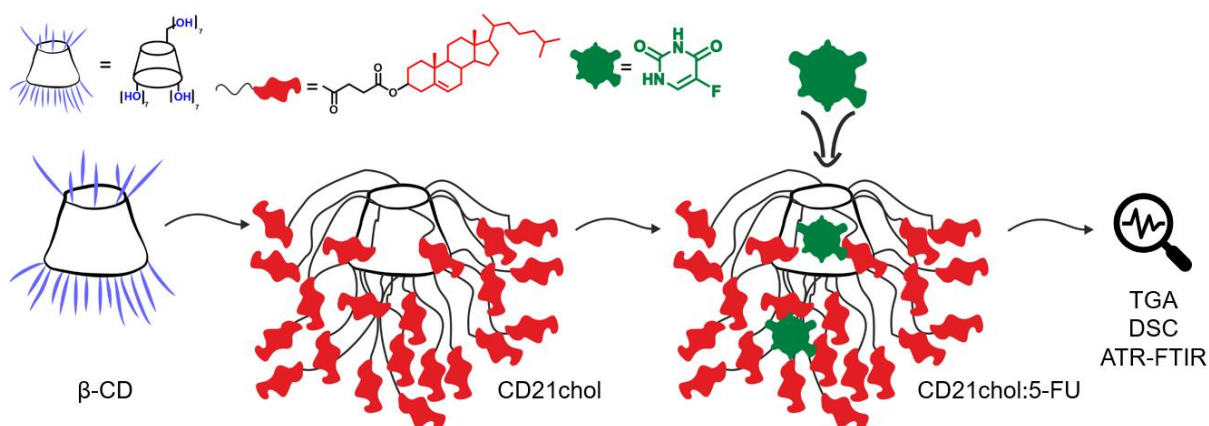
¹Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok

²Szkoła Doktorska Uniwersytetu w Białymstoku, Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok

b.maliszewski@uwb.edu.pl

Współczesne strategie stosowane w chemioterapii obarczone są istotnymi ograniczeniami, takimi jak niska rozpuszczalność leków przeciwnowotworowych, ich ograniczona stabilność metaboliczna oraz brak selektywności wobec komórek neoplastycznych. W rezultacie konieczne jest stosowanie wysokich dawek terapeutycznych, co wiąże się z ogólnoustrojową toksycznością i licznymi działaniami niepożądanymi. W odpowiedzi na te wyzwania intensywnie rozwijany jest obszar supramolekularnych systemów dostarczania leków z wykorzystaniem cyklodekstryn i ich modyfikowanych pochodnych. Rozwiązania te nie tylko poprawiają rozpuszczalność i stabilność farmaceutyków, lecz także umożliwiają celowany transport leków dzięki odpowiedniej funkcjonalizacji chemicznej. Podejście to przekłada się na niższe dawki terapeutyczne i lepszy profil bezpieczeństwa terapii, co może znacząco poprawić komfort i jakość życia pacjentów.^{1,2}

Zaprezentowana zostanie synteza cholesterylowej pochodnej β -cyklodekstryny (CD21chol), opracowana metodyka kompleksowania 5-fluorouracylu (5-FU) i analiza fizykochemiczna stechiometrii powstających kompleksów (CD21chol:5-FU) (Rys.1.).



Rys. 1. Szlak ideowy: modyfikacja cyklodekstryny, kompleksowanie 5-fluorouracylu i charakterystyka systemu.

Przeprowadzono szczegółową analizę fizykochemiczną powstałych kompleksów o różnej stechiometrii (CD21chol:5-FU) z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni (ATR-FTIR) oraz technik termicznych (TGA, DSC). Interpretacja uzyskanych wyników wskazuje na efektywne wbudowanie 5-FU w strukturę modyfikowanej cyklodekstryny, co może mieć istotne znaczenie dla poprawy właściwości farmakokinetycznych i farmakodynamicznych tego leku.³

Podziękowanie: Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, grant Preludium 19 nr 2020/37/N/ST5/02140. Analizy wykonano w Centrum Syntezy i Analizy BioNanoTechno Uniwersytetu w Białymstoku. Wyposażenie Centrum zakupiono z funduszy Unii Europejskiej na lata 2007-2013; projekt POPW.01.03.00-20-034/09-00 oraz POPW.01.03.00-20-004/11.

1. Vodenkova S., Buchler T., Cervena K., Veskrnova V., Vodicka P., Vymetalkova V., Pharmacol. Ther. 2020, 206, 107447.

2. Misiak P., Markiewicz K. H., Szymczuk D., Wilczewska A. Z., Polymers 2020, 12, 2620.

3. Misiak P., Maliszewski B., Pawłowska Z., Ignaczak A., Wilczewska A. Z., J. Mater. Chem. B 2024, 12, 7063–7075.

Recykling bezpośredni katody NMC532 – wpływ metody usuwania spoiwa PVDF i reinsertacji litu na parametry materiału aktywnego

Jakub Olszewski^{1,2}, Abubak Siddiq³, Rob Sommerville³, Sam Gray³, Gifty Sara Rolly¹,
Emma Kendrick³, Monika Wilamowska-Zawłocka¹

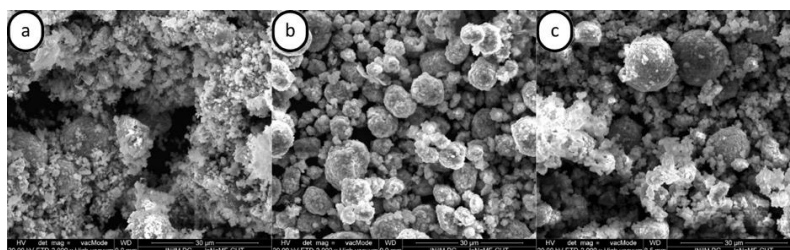
¹Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Konwersji i Magazynowania Energii

²Politechnika Gdańska, Międzywydziałowe Koło Naukowe RedOx, ECS Student Chapter

³University of Birmingham, School of Metallurgy and Materials

s185171@student.pg.edu.pl

W 2024 roku zapotrzebowanie na baterie w sektorze energetycznym osiągnęło historyczny poziom 1 TWh. Tylko w ciągu jednego tygodnia 2024 roku zużycie baterii przekroczyło zapotrzebowanie z całego roku sprzed dekady¹. Głównym źródłem napędzającym popyt są samochody elektryczne, które odpowiadają za ponad 85% całkowitego zapotrzebowania na baterie litowo-jonowe. Z kolei ponad 94% akumulatorów stosowanych w samochodach elektrycznych sprzedawanych w Europie zawiera nikiel lub kobalt² – pierwiastki uznane przez Unię Europejską za surowce krytyczne³ ze względu na ich znaczenie strategiczne oraz ograniczoną dostępność. W związku z tym rozwija się metody zmierzające do odzyskania tych surowców poprzez recykling. Jedną z najbardziej obiecujących metod jest recykling bezpośredni, który umożliwia ponowne wykorzystanie materiału aktywnego w jego pierwotnej formie, z pominięciem syntezy nowego materiału z produktów pochodzących z procesów piro- lub hydrometalurgicznych.



Rys. 1. Obrazy skaningowego mikroskopu elektronowego: a – zużyte NMC 532, b – NMC532 po usunięciu PVDF acetonem, c – NMC532 po reinsertacji litu metodą hydrotermalną i termiczną w ciele stałym.

Recykling bezpośredni stoi jednak przed wieloma wyzwaniami, które muszą zostać rozwiązane, zanim technologia ta będzie mogła zostać wdrożona na skalę przemysłową. Jednym z kluczowych wyzwań jest oddzielenie warstw elektrod od kolektorów prądowych, które są tworzone w taki sposób, aby utrzymać trwałe połączenie przez wiele cykli ładowania i rozładowywania. Stosowany powszechnie w komercyjnych ogniwach materiał wiążący - polifluorek winilidenu (PVDF) tworzy silne i trwałe połączenie, które trudno usunąć w sposób przyjazny środowisku. W niniejszej pracy przeprowadzono recykling bezpośredni zużytego materiału katodowego NMC532. Przedstawiono kilka metod usuwania spoiwa PVDF (z wykorzystaniem acetonu, N-metylopirolidonu, roztworów alkalicznych oraz obróbki termicznej), a także różne sposoby reinsertacji jonów litu do struktury katody (prowadzone hydrotermalnie lub termicznie w ciele stałym). Celem pracy było zbadanie wpływu zastosowanych metod na właściwości fizykochemiczne odzyskanego materiału aktywnego oraz parametry elektrochemiczne ogniwa skonstruowanego z jego użyciem.

Podziękowanie: Niniejsza praca została sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programu SONATA BIS, grant nr UMO -2022/46/E/ST8/00395.

1. International Energy Agency, Global EV Outlook 2025 – Expanding sales in diverse markets, IEA Publications, Paris, 2025.

2. International Energy Agency, Global EV Outlook 2024 – Moving towards increased affordability, IEA Publications, Paris, 2024.

3. Regulation (EU) 2024/1252, OJ L 2024/1252, 2024.

Amorficzne fosforany jako materiały elektrody dodatniej w ogniwach sodowo-jonowych

Oskar Grabowski, Michał Krajewski, Magdalena Winkowska-Struzik, Andrzej Czerwiński

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1, 02-093 Warszawa. o.grabowski@uw.edu.pl

W obliczu ograniczonych zasobów litu oraz rosnącego zapotrzebowania na magazynowanie energii, coraz większe zainteresowanie wzbudzają akumulatory sodowo-jonowe (Na-ion). Sód, dzięki swojej dużej dostępności i równomiernemu rozmieszczeniu w skorupie ziemskiej, stanowi atrakcyjną alternatywę dla litu. Niemniej jednak, większy promień jonowy i masa atomowa sodu powodują obniżenie parametrów pracy SIBs w porównaniu z ich litowymi odpowiednikami. Kluczowym wyzwaniem pozostaje więc opracowanie materiałów katodowych o wysokiej pojemności i stabilności cyklicznej.

Jedną z obiecujących grup materiałów katodowych są związki polianionowe, a wśród nich szczególne miejsce zajmuje NaFePO_4 (NFP) – analog powszechnie stosowanego w ogniwach litowo-jonowych LiFePO_4 . Niestety, termodynamicznie stabilną formą NaFePO_4 jest marcyt ($m\text{-NaFePO}_4$), który przez długi czas uznawano za niezdolny do pracy w ogniwach Na-ion ze względu na zablokowane kanały dyfuzji Na^+ . Okazało się jednak, że podczas pierwszego cyklu pracy przechodzi on amorfizację, a powstała faza amorficzna jest zdolna do odwracalnej interkalacji jonów sodu, wykazując przy tym potencjał pracy ok. 2,4 V oraz teoretyczną pojemność właściwą równą 155 mAh g^{-1} [1]. W praktyce jednak, tak wysoka pojemność teoretyczna jest trudna do uzyskania. Lepszą alternatywą okazało się zastosowanie NFP w formie amorficznej, otrzymanej przez obniżenie temperatury obróbki termicznej [2]. Materiał otrzymany w ten sposób charakteryzuje się na ogół lepszymi parametrami pracy w ogniwach sodowo-jonowych.

Badania będące przedmiotem wystąpienia dotyczą dogłębnego zbadania warunków obróbki termicznej amorficznego NaFePO_4 na jego właściwości elektrochemiczne. Otrzymane materiały zostały poddane analizie morfologicznej z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej z spektroskopią rentgenowską z dyspersją energii. Amorficzna struktura związków została potwierdzona za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Testów elektrochemicznych dokonano w układzie trójelektrodowym z metalicznym sodem jako elektrodami pomocniczą i odniesienia. Zbadano wpływ natężenia prądów ładowania i rozładowania na pojemność właściwą materiałów, a także porównano je pod względem odporności na kolejne cykle pracy. Przeprowadzona analiza wykazała silną zależność warunków obróbki termicznej na parametry elektrochemiczne amorficznego NFP.

Przedstawione rezultaty badań są wynikiem realizacji projektu pt. „Wysokonapięciowe baterie sodowo-jonowe na bazie elektrod z eksfoliowanego grafitu” finansowanego przez NCN w ramach umowy nr 2021/43/D/ST5/01220.

1. J. Kim, D.-H. Seo, H. Kim, I. Park, J.-K. Yoo, S.-K. Jung, Y.U. Park, W. A. Goddard III, K. Kang, Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO_4 as a high-performance electrode for Na-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 540-545. <https://doi.org/10.1039/C4EE03215B>.
2. X. Lu, X. Liu, Y. Li, C. Wang, P. Zeng, P. Shi, X. Shuyin, Y. Lyu, C. Zhu, Easy approach of highly electrochemically active maricite NaFePO_4 cathode for low cost and high rate sodium-ion batteries, *Appl. Phys. Lett.*, 123, 4 (2023) 043903. <https://doi.org/10.1063/5.0158215>.

Oddziaływania kationowych surfaktantów wieloładunkowych z polielektrolitami na granicy faz powietrze/roztwór

Dawid Szarpak^a, Łukasz Lamch^a, Kazimiera A. Wilk^a, Piotr Warszyński^b

^aKatedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska

^bInstytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, Polska Akademia Nauk, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska

258922@student.pwr.edu.pl

Od wielu dziesięcioleci mieszaniny polielektrolitów (PE) i surfaktantów są uznawane za bardzo dogodną platformę do badania oddziaływań na granicach międzyfazowych, a także do projektowania funkcjonalnych materiałów dla ukierunkowanych zastosowań w różnych sektorach przemysłu – chemikalia specjalistyczne, farmacja, medycyna, ochrona środowiska. Dotychczas opracowano szereg metodologii eksperymentalnych i teoretycznych w celu zrozumienia fizykochemicznego zachowania mieszanin surfaktantów i PEs. Oddziaływania na poziomie molekularnym między PE i surfaktantami w ich mieszaninach są następstwem przede wszystkim sił elektrostatycznych i hydrofobowych.^[1,2] Interesujące właściwości kompleksów surfaktant – polielektrolit (PESCs) są spowodowane tym, że krytyczne stężenie agregacji (CAC) występuje, przy stężeniu o rzędy wielkości niższej niż krytyczne stężenie micelizacji (CMC). W obecności PEs, surfaktanty tworzą agregaty micelarne, które są zdolne do solubilizacji hydrofobowych cząsteczek. Surfactanty wieloładunkowe (np. typu dicephalic lub dwuładunkowe) są zdolne do silnych oddziaływań z łańcuchami PEs, w wyniku czego mogą tworzyć korzystne dla procesu solubilizacji stabilne domeny hydrofobowe. Powoduje to szybszy proces solubilizacji substancji hydrofobowych w porównaniu do micel czystych surfaktantów. Surfactanty typu dicephalic posiadają niższą aktywność powierzchniową oraz większą wartość CMC niż ich liniowe odpowiedniki, a zależność ta jest wynikiem mocnego odpychania elektrostatycznego pochodzącego od warstwy adsorpcyjnej - silnie naładowanych dwóch grup hydrofilowych czy przeciwjonów.^[3] Niniejsza praca ma na celu zbadanie zachowania układów: polielektrolit – surfaktant na granicy faz powietrze/roztwór, w których wykorzystane zostaną kationowe surfaktanty typu dicephalic (inaczej dwuładunkowe lub dwufunkcyjne) tj. 2-alkilo-N,N,N,N',N',N'-heksametylo-propano-1,3-amonowy dibromek (C_n -D_CNMe₃Br; n= 10, 12, 14)^[3] oraz bromki alkilotrimetyloamoniowe (alkil = dodecyl, tetradecyl i heksadecyl) jako standardy. Nowo syntezowane C_n -D_CNMe₃Br o założonej dwufunkcyjnej architekturze obejmują niewrażliwy na pH układ rozgałęzienia metinowego i obecność wyłącznie struktury węglowodorowej (z wyjątkiem grupy hydrofilowej o dodatnim ładunku trimetyloamoniowym i dwóch przeciwjonów bromkowych). Wyniki badań wykazały, że oddziaływanie C_n -D_CNMe₃Br z polielektrolitami silnymi (poli(4-styrenosulfonian sodu) (PPS)) oraz słabymi - poli(kwasem akrylowym) (PAA) i solą sodową kwasu alginowego (ALG) – te dwa ostatnie badane również przy pH 3 i 8 – w porównaniu do liniowych bromków trimetyloamoniowych (DTAB, TTAB, CTAB) prowadzi do efektywnego kompleksowania polielektrolit-surfaktant, co udowodniono przeprowadzonymi pomiarami napięcia powierzchniowego. Przydatność układów PESCs jako nanonośników leków została potwierdzona badaniami enkapsulacji kurkuminy (CUR).

Podziękowanie: Prace zostały sfinansowane ze środków grantu NCN nr 2022/45/B/ST4/01184 (OPUS 23).

1. D. J. F. Taylor, R. K. Thomas, J. Penfold, Adv. Colloid Interface Sci. 2007, 132, 69.
2. M. Gradziński, Langmuir 2022, 38, 13330.
3. Ł. Lamch, I. Leszczyńska, D. Długowska, W. Szczęśna - Górniak, P. Batys, E. Jarek, K. A. Wilk, P. Warszyński, Langmuir 2025, 41, 8125–8137.



Polymerization of precision oligourethanes with defined sequence and stereochemistry

Jan Rutkowski^a, Siyasanga Mbizana^b, Krzysztof Zwoliński^b, Joanna Pietrasik^a, Róża Szweda^b

^a Institute of Dye and Polymer Technology, Lodz University of Technology,
Stefanowskiego 16, 90-537, Łódź, Poland

^b Programmable Polymer Centre, Centre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University,
Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań, Poland

Functionalities and properties of polymers are dependent on their macromolecular structure determined by both sequence of monomers and stereochemical factors. Such dependency is greatly exemplified in natural macromolecules such as proteins. However, with modern, sophisticated synthetic methods it now is also possible to very precisely control the make-up of non-biological polymers, opening the way for abiotic materials with complex functionalities¹. The objective of this study was to select conditions for the synthesis of molecular brushes containing oligourethane pendant groups of varied lengths (from one to four units) and different stereochemistries. The monomers – oligourethane methacrylates – were obtained in one-pot synthesis². Diverse reaction mechanisms were used for the synthesis of polymers, such as free-radical polymerization and reversible deactivation radical polymerizations – atom transfer radical polymerization (ATRP)³ as well as reversible addition fragmentation chain transfer polymerization (RAFT). Selection of controlled polymerization methods was based on the desire to achieve high conversion while maintaining low dispersity of resulting polymers.

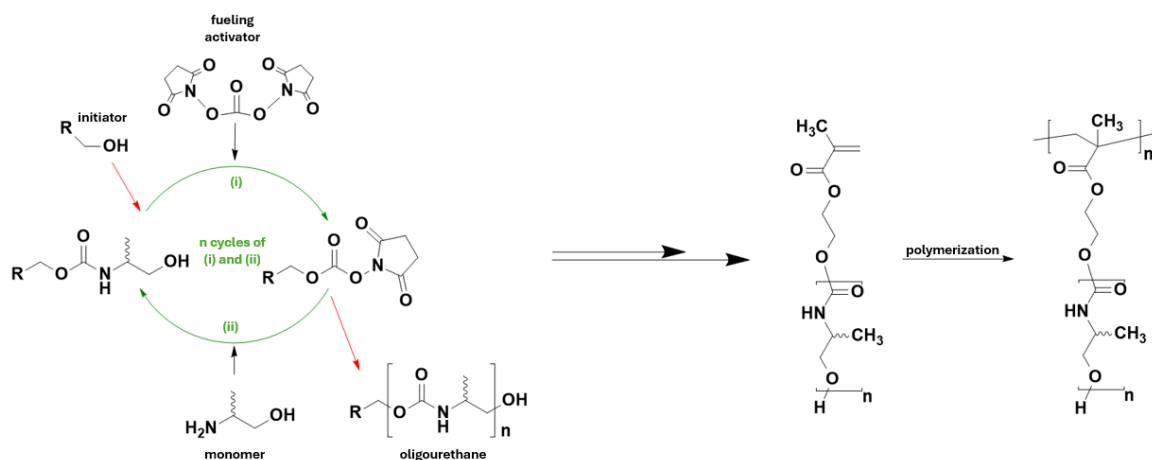


Fig. 1. Scheme representing polymerization of oligourethane methacrylates

Following parameters were adjusted in the process of optimizing the conditions for the synthesis: assumed molecular weight (molar ratios of substrates), catalytic system (type and concentration of catalyst) and reaction environment (temperature, type of solvent). The course of the reaction was controlled using gel permeation chromatography (GPC) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR).

This study was conducted as a part of a project funded by the National Science Center (NCN), Poland (UMO-2021/43/I/ST4/01294)

1. R. Szweda, Prog Polym Sci 2023, 145, 101737
2. P. Cwynar, P. Pasikowski, R. Szweda Eur Polym J, 2023, 182, 111706
3. H-i. Lee, J. Pietrasik, S. S. Sheiko K. Matyjaszewski, Prog Polym Sci 2010, 35, 24-44

Analiza cytotoksyczności i genotoksyczności nowo zsyntetyzowanych kompleksów irydu(III), w kontekście zastosowania ich jako fotosensybilizatorów w terapii fotodynamicznej.

Bartosz Brzuchacz¹, Małgorzata Kowalewska¹, Patryk Szymaszek¹, Filip Petko^{1,2},
Andrzej Świeży^{1,2}, Mariusz Galek², Myong Joon Oh¹, Ireneusz Kownacki⁵,
Małgorzata Tyszk-Czochara⁴, Joanna Ortyl^{1,2,3}

¹Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej,
Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska,

²Photo HiTech Sp. z o. o., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków, Polska

³Photo4Chem Sp. z o. o., ul. Lea 114, 30-348 Kraków, Polska

⁴Uniwersytet Jagielloński, Collegium Medicum, Wydział Farmaceutyczny,
ul. Medyków 9, 30-688 Kraków, Polska

⁵Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii i Technologii
Związków Krzemu, ul. Poznańska 8, 61-614 Poznań

bartosz.brzuchacz@student.pk.edu.pl

Niniejsza praca stanowi kontynuację badań nad nowo zsyntetyzowanymi kompleksami irydu(III), których właściwości spektroskopowe zostały wcześniej scharakteryzowane w kontekście ich potencjalnego zastosowania w terapii fotodynamicznej (PDT). Celem obecnych badań była ocena ich toksyczności, zwłaszcza cytotoksyczności oraz genotoksyczności, co jest kluczowe dla ich potencjału jako bezpiecznych i skutecznych fotouczulaczy. Cytotoksyczność kompleksów oceniano przy użyciu metody MTT, analizując wpływ różnych stężeń związków na żywotność komórek w warunkach zarówno ciemnych, jak i po naświetlaniu światłem o odpowiedniej długości fali. Wyniki wykazały, że fotouczulacze wykazują znaczący wpływ na komórki po aktywacji światłem, natomiast ich działanie w warunkach ciemnych jest ograniczone, co świadczy o ich selektywności. W celu wykrycia potencjalnego mutagenu, zastosowano test Ames, który pozwolił na ocenę genotoksyczności badanych związków. Wyniki testów wskazują, że kompleksy irydu(III) wykazują niewielki lub żaden mutageniczny wpływ w warunkach testu. Podsumowując, przeprowadzone analizy potwierdzają, że nowo zsyntetyzowane kompleksy irydu(III) wykazują korzystny profil toksyczności, co czyni je obiecującymi kandydatami do dalszych badań jako fotosensybilizatory w terapii fotodynamicznej. Dalsze prace skoncentrują się na szczegółowej ocenie skuteczności tych związków w warunkach in vitro i in vivo, w celu potwierdzenia ich potencjału klinicznego.

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach konkursu nr 2024/ABM/03/KPO/ nr projektu KPOD.07.07-IW.07-0125/24 pt.: "Luminescencyjne teranostyczne związki o działaniu przeciwnowotworowym, czyli połączenie terapii fotodynamicznej i diagnostyki poprzez obrazowanie w jednej cząsteczce oraz opracowanie drukowanych 3D miejscowych systemów mikroigłowych celem zapewnienia precyzyjnej zindywidualizowanej terapii onkologicznej" z Krajowego Planu Odbudowy i Zwiększania Odporności, będącego elementem Inwestycji D3.1.1 Kompleksowy rozwój badań w zakresie nauk medycznych i nauk o zdrowiu, projekt finansowany ze środków Agencji Badań Medycznych.



Polimery fulerenowe tworzone z udziałem epoksydu C_{60} Katarzyna Gdula^{1,2}, Diana M. Bobrowska², Monika Wysocka-Żołopa², Krzysztof Winkler²

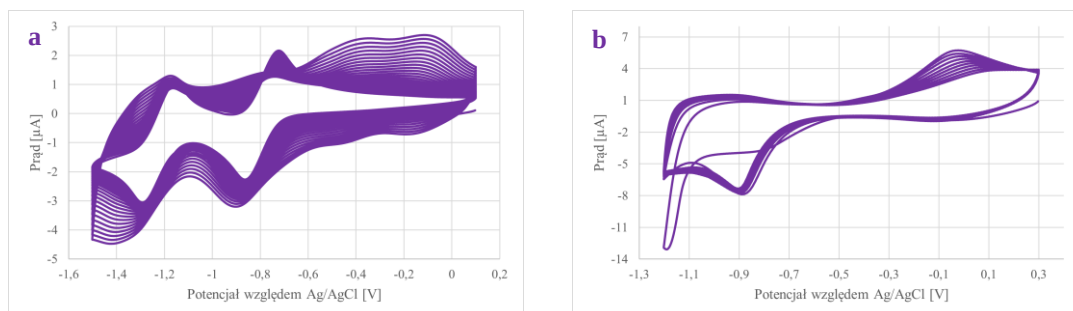
1. Szkoła Doktorska Uniwersytetu w Białymstoku,

2. Wydział Chemii Uniwersytetu w Białymstoku

k.gdula@uwb.edu.pl

Fuleren C_{60} , jako jedno z najbardziej rozpoznawalnych nanowęglowych ugrupowań, od lat przyciąga uwagę ze względu na swoje unikalne właściwości strukturalne, elektrochemiczne i fotofizyczne [1]. Chemiczna funkcjonalizacja jego powierzchni, w tym epoksydacja, pozwala na modyfikację właściwości oraz poprawę kompatybilności z matrycami organicznymi i nieorganicznymi [2, 3]. Epoksydy C_{60} stanowią atrakcyjną grupę pochodnych, wykazującą potencjał w dziedzinach takich jak fotonika, kompozyty czy magazynowanie energii [4]. Procesy redukcji elektrochemicznej epoksydów C_{60} ($C_{60}O$) prowadzą do tworzenia polimerów, w których sieci fulerenowe są wiązane za pośrednictwem ugrupowań tetrahydrofuranowych. Synteza epoksydów stanowiących prekursory procesu polimeryzacji jest jednak czasochłonna i kosztowna. Alternatywą jest tworzenie nanostruktur fulerenów w roztworze zawierającym śladowe ilości tlenu. Redukcja fulerenu w takim roztworze prowadzi do formowania elektrochemicznej warstwy polimerowej na powierzchni elektrody.

Prezentowane wyniki badań dotyczą opracowania i charakterystyki nowych materiałów na bazie epoksydowanych pochodnych fulerenu C_{60} , uzyskiwanych w procesie elektrochemicznym, oraz poznaniu morfologii i właściwości elektrochemicznych warstw polimerowych tworzonych z $C_{60}O$ oraz w roztworze zawierającym fuleren i śladowe ilości tlenu.



Rys. 1. Krzywa woltamperometryczna a. tworzenia polimeru ($C_{60}O$)_n w roztworze toluen/acetonytryl zawierającym $C_{60} + O_2$ oraz b. materiału polimerowego w roztworze acetonytrylu zawierającym $[(n-C_4H_9)_4N]ClO_4$.

Na Rys. 1 przedstawiono woltamperometryczne krzywe tworzenia polimeru (C_{60})_n w roztworze zawierającym fuleren i śladowe ilości tlenu oraz wyniki badań jego właściwości redoks w roztworze zawierającym jedynie elektrolit podstawowy. Polimer powstaje w procesie redukcji fulerenu (Rys. 1a). Materiał wykazuje elektrochemiczną aktywność w ujemnym zakresie potencjałów związaną z redukcją sieci fulerenowych (Rys. 1b). Na właściwości elektrochemiczne polimerów (C_{60})_n istotny wpływ ma rodzaj elektrolitu podstawowego domieszkującego polimer w procesie jego powstawania, co wpływa na odwracalność procesów redox oraz stabilność warstwy polimerowej w warunkach cyklicznej woltamperometrii. Badania woltamperometryczne pokazują, że tworzony materiał polimerowy wykazuje dobre właściwości pojemnościowe, co predysponuje go do zastosowań w układach magazynowania energii elektrycznej. Może on również znaleźć zastosowanie w elektronice organicznej oraz jako składniki funkcjonalne w kompozytach polimerowych, poprawiając ich właściwości mechaniczne i przewodzące.

1. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). *Nature*, 318, 162–163.
2. Hirsch, A. (1994). *The Chemistry of the Fullerenes*. Thieme.
3. Georgakilas, V., et al. (2002). *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 760–761.
4. Maeda, Y., et al. (2005). *Chem. Commun.*, 3, 280–282.

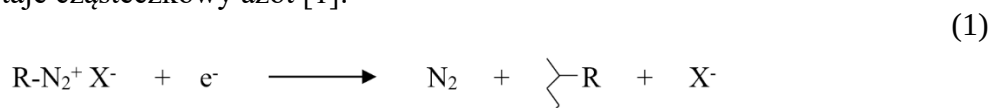
Elektrochemiczna modyfikacja powierzchni przewodzących z wykorzystaniem fulerenowych pochodnych diazoniowych

Patrycja Wilczewska, Emilia Grądzka, Barbara Seroka,
Krzysztof Winkler, Agata Blacha-Grzechnik

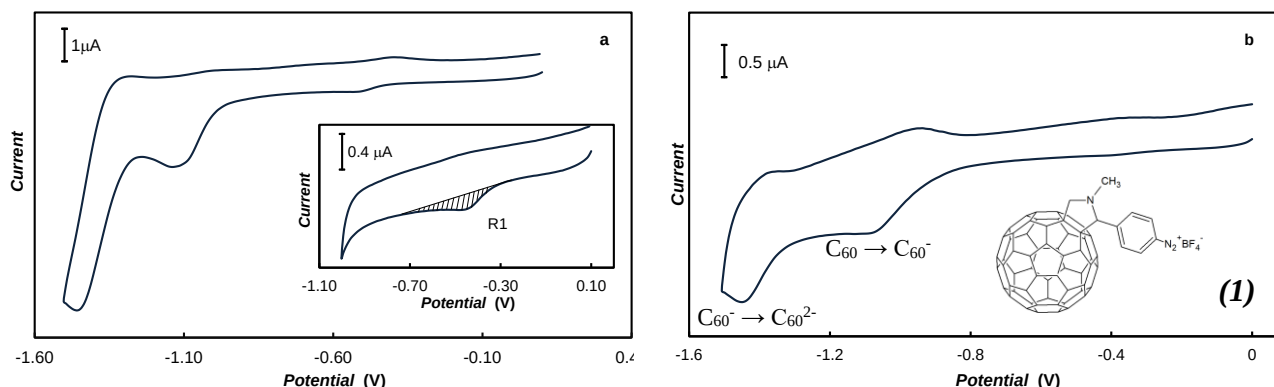
Szkoła Doktorska Uniwersytetu w Białymstoku

p.wilczewska@uwb.edu.pl

Sole diazoniowe są związkami używanymi powszechnie do tworzenia monowarstw organicznych na powierzchniach węglowych. Monowarstwa tworzy się na drodze redukcji elektrochemicznej, w trakcie której powstaje cząsteczkowy azot [1]:



W przedstawianych badaniach stosowano pochodną fulerenu C_{60} (**1**) zsyntezowaną metodą Fernandez-Delgado [1]. Modyfikację elektrody węglowej prowadzono metodą woltamperometryczną. Na Rys. 1. a przedstawiono przykładową krzywą woltamperometryczną zarejestrowaną w roztworze acetonitryl/toluen, zawierającym pochodną fulerenu C_{60} (**1**). Przy potencjałach około -0,55 V względem Ag/Ag^+ następuje redukcja pochodnej fulerenowej zgodnie z reakcją (1). Pochodna fulerenowa ulega chemisorpcji na powierzchni elektrody. Zmodyfikowana elektroda przeniesiona do roztworu zawierającego tylko elektrolit podstawowy wykazuje elektrochemiczną aktywność związaną z redukcją sieci fulerenowej [2] (Rys. 1. b).



Rys. 1. (a) Krzywa CV zarejestrowana na elektrodzie GC dla roztworu acetonitryl/toluen (1:4, v:v) zawierającego 0.1 mM pochodnej fulerenowej i 0.2 M TBABF4. (b) Krzywa CV zarejestrowana dla elektrody GC pokrytej zredukowaną pochodną diazoniową.

Masa materiału osadzanego na powierzchni elektrody znacznie przekracza masę odpowiadającą monowarstwie. Jest to wynikiem osadzania kolejnych warstw na elektrodzie pokrytej fulerenem, stanowiącym materiał węglowy. Taki przebieg procesu modyfikacji umożliwia tworzenie fulerenowych warstw elektroaktywnych również na innych podłożach przewodzących. Warstwy takie tworzone były na elektrodach złotych oraz na szkłe pokrytym warstwą tlenku cyny indu (ITO). Ilość materiału fulerenowego może być kontrolowana poprzez warunki elektrochemicznego osadzania (ilość cykli, szybkość zmian potencjału). Otrzymany związek stosowano do fotokatalitycznego generowania tlenu singletowego poprzez naświetlanie modyfikowanych podłoży elektroaktywnych przy pomocy lamp i laserów o różnej mocy.

1. O. Fernandez-Delgado, et al. Nanoscale, 2022, 14, 3858–3864.

2. L. Echegoyen, F. Arias, Q. Xie, Molecular Engineering for Advanced Materials, 1995, 199-213

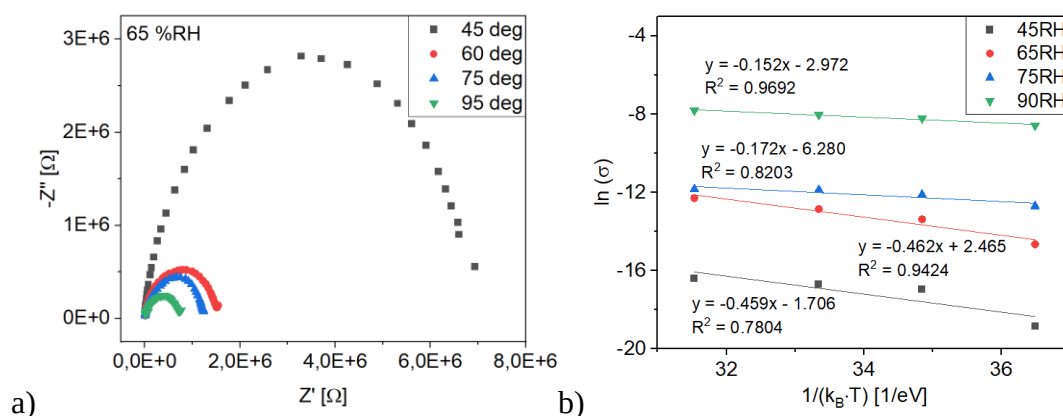
Protony w ruchu, czyli przewodnictwo heteroaromatycznych związków typu HOF na bazie kwasów difosfonowych

Patrycja Kądziałka, Tomasz Olszewski, Tomasz Misiaszek

Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

patrycja.kadzialka@pwr.edu.pl

Szkielety organiczne z wiązaniem wodorowym (HOF, ang. *Hydrogen-bonded Organic Frameworks*) to szybko rozwijające się materiały, stanowiące ekologiczną alternatywę dla MOFów (ang. *Metal Organic Frameworks*). HOFy, ze względu na swoją nietoksyczność, niską cenę, łatwość funkcjonalizacji i odzysku, znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach. Przykładowo, materiały te często wykazują obiecujące przewodnictwo protonowe, dlatego mogą być alternatywą dla drogiego Nafionu w membranach PEM (ang. *Proton Exchange Membranes*) [1, 2]. Najpopularniejsze tektyny dla HOFów są oparte na kwasach karboksylowych lub sulfonowych, podczas gdy w literaturze brakuje opisanych struktur szkieletów organicznych opartych na kwasach difosfonowych [3]. W tym projekcie zsyntetyzowano trzy heteroaromatyczne kwasy difosfonowe, które dzięki dodatkowej grupie hydroksylowej tworzyły atrakcyjne wiązania wodorowe, umożliwiając wydajny transport protonów. Przewodności protonów mierzono w zmiennych temperaturach: 45-95 °C i przy zmiennej wilgotności względnej: 45-90 % (rys. 1a) oraz dodatkowo w 97 % wilgotności względnej.



Rys.1. a) Przykładowy wykres Nyquista przy względnej wilgotności 65 % oraz w zmiennej temperaturze: 45 °C, 60 °C, 75 °C i 95 °C, b) Energie aktywacji dla zmiennej wilgotności względnej

Na podstawie wyników obliczono wartości przewodnictwa protonowego i energie aktywacji. Najważniejszym czynnikiem wpływającym na efektywność transportu protonów jest układ wiązań wodorowych w strukturze materiału. Co więcej, jakość przewodnictwa poprawia się wraz ze wzrostem wilgotności. Dodatkowe cząsteczki wody pomagają tworzyć bardziej efektywne ścieżki dla przewodnictwa protonowego, o czym świadczy spadek energii aktywacji przy wyższej wilgotności. Na przykład dla kwasu 2,5-pirydynodifosfonowego wartości przewodnictwa protonowego w temperaturze 95 °C wynosiły $7,62 \cdot 10^{-8}$ S/cm przy 45% RH i osiągnęły $4,10 \cdot 10^{-4}$ S/cm przy 90% RH. Co istotne, pomiar przeprowadzony w temperaturze pokojowej i przy 97 % RH wykazał wysoką przewodność, wynoszącą $1,88 \cdot 10^{-3}$ S/cm, co stanowi bardzo obiecujący wynik w kontekście organicznych materiałów przewodzących protony. Najniższa energia aktywacji określona dla 90% wilgotności wynosiła 0,15 eV (rys. 1b).

1. L. Chen, B. Zhang, L. Chen, H. Liu, Y. Hu, S. Qiao, *Materials Advances*, 2022, 3, 3680-3708
2. T. Pramanik, A. Anand, A. Pandikassala, R. Illathvalappil, S. Kurungot, *Chemical Communications*, 2022, 58(40), 5972-5975
3. M. Chafiq, A. Chaouiki, Y. G. Ko, *Nanomicro Lett.* 2023, 15(1), 213

Tellurofen i pirol – elementy konstrukcyjne w projektowaniu rodziny telluraporfirynoidów

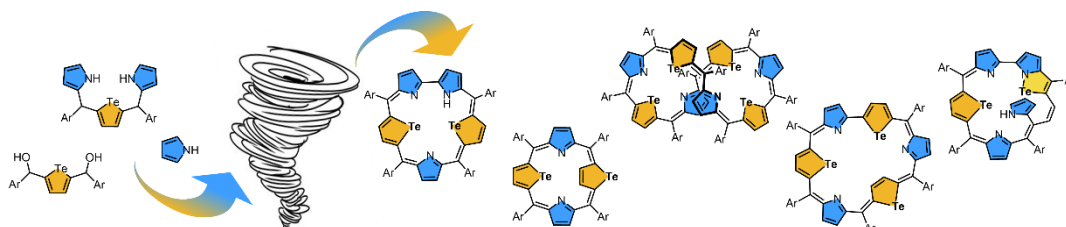
Dominika Kasperek, Ewa Pacholska-Dudziak

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

dominika.kasperek@uwr.edu.pl

Telluraporfirynoidy należą do grupy heteroporfiryn, w których co najmniej jeden pierścień pirolowy został zastąpiony pierścieniem tellurofenowym. Makrocykle te, ze względu na obecność stosunkowo słabego wiązania C–Te, wykazują nietypową reaktywność. W reakcji telluraporfirynoidów z metalami, oprócz klasycznych związków koordynacyjnych, powstają również *metaporfiryny*, w których atom metalu zastępuje atom telluru.^[1-4] W wyniku działania chlorem na telluraporfirynoidy dochodzi do utlenienia atomu telluru i przyłączenia dwóch ligandów chlorkowych.^[5,6] Niektóre telluraporfiryny są wrażliwe na tlen atmosferyczny, dlatego wystawione na działanie powietrza ulegają utlenieniu, czego skutkiem jest zastąpienie atomu telluru atomem tlenu.^[7] Pod wpływem kwasu, w wysokiej temperaturze dochodzi do usunięcia atomu telluru ze szkieletu makrocyklicznego i w ten sposób, z tellurofenu tworzy się fragment annulenowy (tzw. wakat).^[8-10]

W wyniku reakcji odpowiednich prekursorów zawierających pierścień tellurofenowy oraz/lub pirolu, w obecności katalitycznych ilości kwasu powstaje bardzo bogata rodzina telluraporfirynoidów: od „klasycznej” ditelluraporfiryny^[3,11], poprzez penta- i heksafiryny pozbawione mostka mezo^[12] lub z mostkiem mezo zawierającym dodatkowy atom węgla, aż po oktafirynę zbudowaną aż z czterech podjednostek tellurofenowych i czterech pirolowych^[9]. Powstają również zupełnie nietypowe porfirynoidy o nieoczekiwanej geometrii. Pomimo, iż reakcje te znane są od wielu lat, spora część produktów została zaobserwowana i scharakteryzowana relatywnie niedawno.



Rys. 1. Schematyczna ilustracja reakcji tworzenia bardzo bogatej rodziny telluraporfirynoidów.

- [1] E. Pacholska-Dudziak, M. Szczepaniak, A. Książek, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8901-8902.
- [2] E. Pacholska-Dudziak, G. Vetter, A. Góratowska, A. Białońska, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 16013-16015.
- [3] G. Vetter, A. Białońska, P. Krzyszowska, S. Koniarz, E. Pacholska-Dudziak, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202202167.
- [4] G. Vetter, A. Białońska, A. Jezierska, J. J. Panek, E. Pacholska-Dudziak, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 6841-6844.
- [5] M. Abe, M. R. Detty, O. O. Gerlits, D. K. Sukumaran, *Organometallics* **2004**, 23, 4513-4518.
- [6] P. Krzyszowska, E. Ganczar, P. J. Chmielewski, E. Pacholska-Dudziak, *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 21788-21800.
- [7] L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, P. J. Chmielewski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Angew. Chem. Int., Ed.* **1995**, 37, 2252-2254.
- [8] E. Pacholska, L. Latos-Grażyński, Z. Ciunik, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5403-5406.
- [9] E. Pacholska-Dudziak, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 3500-3511.
- [10] E. Pacholska-Dudziak, L. Latos-Grażyński, A. Białońska, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 10088-10097.
- [11] E. Pacholska, L. Latos-Grażyński, Z. Ciunik, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 4468.
- [12] B. Sathyamoorthy, A. Axelrod, V. Farwell, S. M. Bennett, B. D. Calitree, J. B. Benedict, D.K. Sukumaran, M. R. Detty, *Organometallics* **2010**, 29, 3431-3441.

Problem dezaktywacji katalizatora w procesie reformingu węglowodorów. Rola naturalnych minerałów w ograniczaniu koksowania

Beata Barczak¹, Ewa Klugmann-Radziemska¹, Katarzyna Januszewicz¹

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Konwersji i Magazynowania Energii,
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

beata.barczak@pg.edu.pl

Rosnące zapotrzebowanie na energię, postępująca degradacja środowiska oraz związane z tym zagrożenia dla bezpieczeństwa energetycznego wyraźnie wskazują na konieczność opracowania nowych technologii energetycznych – wydajnych, bezpiecznych i przyjaznych dla środowiska. Kluczowe jest odejście od konwencjonalnych paliw kopalnych, których zasoby są ograniczone, a których eksploatacja i przetwarzanie nieodłącznie wiąże się z emisją gazów cieplarnianych (GHG). W tym kontekście rosnącym zainteresowaniem – zarówno w środowisku naukowym, jak i w przemyśle – cieszy się reforming metanu i cięższych lotnych węglowodorów otrzymywanych z procesów termicznej konwersji.

Zasadniczym wyzwaniem w procesach reformingu jest zaprojektowanie efektywnych katalizatorów pozwalających osiągnąć wysoki stopień konwersji wodoronośnych substratów do wodoru, jednocześnie wykazując niską skłonność do depozycji koksu i spiekania (dezaktywacji). Jest to możliwe poprzez połączenie odpowiedniego nośnika, fazy aktywnej oraz promotora, którymi najczęściej są metale ziem alkalicznych lub przejściowych (np. K, Mn, Au, Mg). Dodatek niewielkiej ilości promotora prowadzi do dezaktywacji wysoce reaktywnych miejsc na powierzchni katalizatora, co ogranicza efekt depozycji koksu. Co więcej, obecność metali alkalicznych może poprawić właściwości sorpcji CO₂ (stanowiącego substrat w procesie DMR), zwiększając tym samym efektywność procesu. Z drugiej strony, metale szlachetne m.in. mangan czy cyna, stabilizują małe cząstki niklu – fazy aktywnej. Promotor także może powodować zwiększoną reaktywność redoks i prowadzić do redukcji ilości powstałego koksu.

Niniejsze badania mają na celu opracowanie nowej klasy heterogenicznych katalizatorów do procesów reformingu, poprzez wykorzystanie węgli aktywowanych otrzymanych z różnego rodzaju biomasy odpadowej jako alternatywnych nośników katalitycznych. Szczególna uwaga zostanie poświęcona zagadnieniu odporności na osadzanie koksu i tym samym dezaktywację katalizatora – katalizatory będą oceniane pod kątem podatności na dezaktywację, a także analizowane pod względem mechanizmów powstawania koksu oraz cech strukturalnych nośników, które mogą ten proces ograniczać.

W ramach badań wstępnych opracowano i porównano katalizatory otrzymane z trzech rodzajów biomasy: strużyn garbarskich, pestek wiśni oraz kolb kukurydzy. Analizie poddano próbki bez dodatku zewnętrznych promotorów, jak i z ich celowym domieszkowaniem. Otrzymane wyniki wskazują na wysoką aktywność oraz dobrą odporność na koksowanie dla katalizatorów opartych na nośnikach pochodzenia biologicznego, w porównaniu z konwencjonalnymi katalizatorami.



Rys. 1. Schematyczna ilustracja idei projektu – produkcja wodoru z wykorzystaniem katalizatorów na bazie nośników z biomasy.

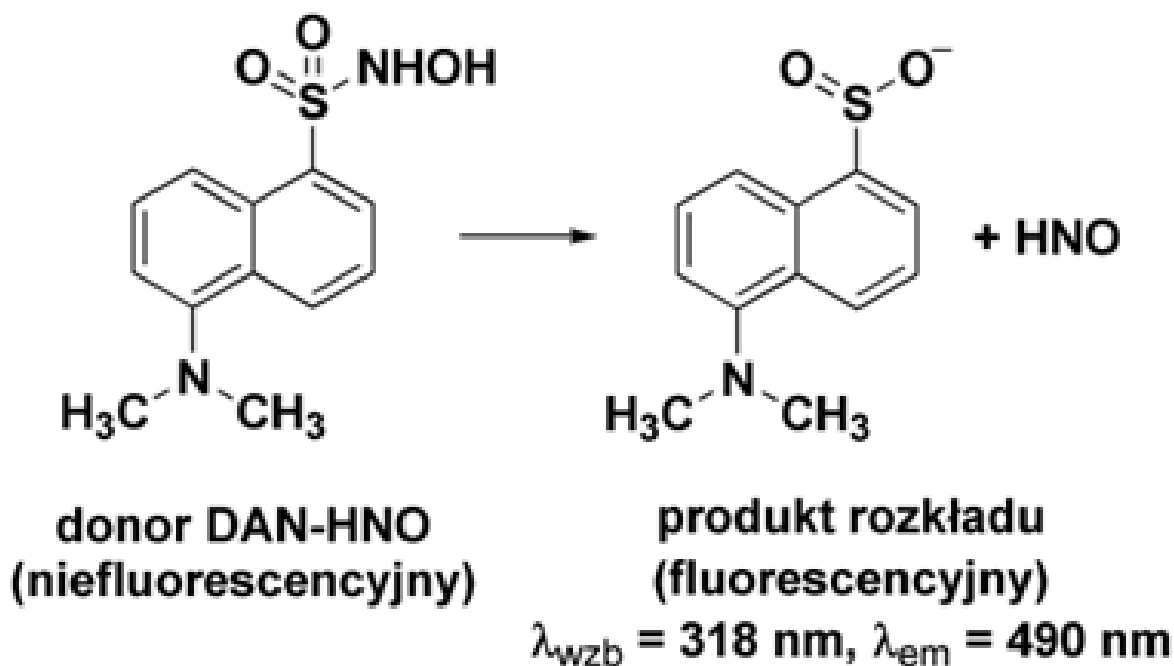
**Charakterystyka nowego, profluorescencyjnego donora HNO
– N-hydroksylodansyloamidu (DAN-HNO)**Marta Andryszek¹, Renata Smulik-Izydorczyk¹, Jakub Pięta¹, Radosław Podsiadły², Adam Sikora¹¹Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej, Politechnika Łódzka, Łódź, Polska²Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka, Łódź, Polska

257245@edu.p.lodz.pl

Azanon (HNO), znany również jako nitroksyl, formalnie rzecz ujmując jest uprotonowanym produktem jednoelektronowej redukcji tlenku azotu ($\bullet\text{NO}$). Podobnie jak $\bullet\text{NO}$, azanon i jego donory, posiadają duży potencjał terapeutyczny w leczeniu chorób związanych m.in. z niewydolnością serca. W roztworach wodnych HNO spontanicznie dimeryzuje ze stałą szybkości rzędu $8 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, dając jako produkt kwas podazotawy ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$), który następnie ulega dehydratacji, tworząc podtlenek azotu (N_2O) i wodę. Z tego powodu w badaniach chemicznych, biologicznych i farmakologicznych istnieje konieczność stosowania cząsteczek donorowych, których produktem rozkładu jest HNO.

Niedawno opracowano kilka profluorescencyjnych donorów HNO, w tym również donor będący pochodną dansylową - N-hydroksydansyloamid (DAN-HNO). Rozkład DAN-HNO prowadzi do powstania cząsteczki HNO oraz fluorescencyjnej pochodnej dansylowej. (Schemat 1).

W posterze przedstawiamy charakterystykę spektroskopową donora DAN-HNO oraz badania kinetyczne dotyczące uwalniania HNO.



Schemat 1. Uwalnianie HNO z donora DAN-HNO z jednoczesnym „włączeniem” fluorescencji fluorofora dansylowego.

Czy ciecze aktywowane zimną plazmą atmosferyczną mogą stanowić bezpieczną alternatywę dla płynów do płukania jamy ustnej?

Angelika Banaszak¹, Magdalena Zyzak², Katarzyna Skośkiewicz-Malinowska³,
Anna Dzimitrowicz¹

¹ Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

² Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Norwida 25, 50-375 Wrocław

³ Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu, Wybrzeże Pasteura 1, 50-367 Wrocław

angelika.banaszak@pwr.edu.pl.

Zimna plazma atmosferyczna (ang. *Cold Atmospheric Plasma*, CAP) stanowi nowoczesną i obiecującą technologię przeciwdrobnoustrojową o szerokim potencjale zastosowania w medycynie, w tym w stomatologii. W trakcie działania CAP generowane są m.in. reaktywne formy tlenu i azotu (ang. *Reactive Oxygen and Nitrogen Species*, RONS), które odgrywają kluczową rolę w eliminacji drobnoustrojów chorobotwórczych. Znanym zastosowaniem tej technologii są płyny aktywowane plazmą (ang. *Plasma-Activated Liquids*, PALs), które wykazują działanie antybakteryjne wobec patogenów jamy ustnej, takich jak *Streptococcus mutans*, głównego czynnika etiologicznego próchnicy zębów [1].

Jednym z istotnych aspektów rozwoju tej technologii jest ocena bezpieczeństwa biologicznego PALs, w szczególności ich cytotoksyczności wobec komórek ssaczy. Kluczowe znaczenie ma kontrola parametrów fizykochemicznych, takich jak pH i stężenie RONS, które mogą wpływać na przeżywalność komórek oraz integralność tkanek. Celem niniejszego badania była ocena właściwości cytotoksycznych PAL z wykorzystaniem mysiej linii komórkowej fibroblastów L-929.

PAL otrzymano z wykorzystaniem systemu wyładowania barierowego (ang. *Dielectric Barrier Discharge*, DBD). W tym celu 5,0 ml roztworu zawierającego siarczan cynku (ZnSO_4) oraz chlorek wapnia (CaCl_2) poddano działaniu DBD przez 5 minut. Po zakończeniu procesu przeprowadzono charakterystykę fizykochemiczną, obejmującą oznaczenie pH oraz przewodnictwa elektrycznego, a także analizę biologiczną oraz identyfikację generowanych RONS. Cytotoksyczność oceniono za pomocą testu MTS (ang. 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-5-(3-carboxymethoxyphenyl)-2-(4-sulfophenyl)-2-tetrazolium bromide), który pozwala na określenie żywotności oraz potencjalnej toksyczności komórek po ekspozycji na PAL.

Uzyskane wyniki stanowią istotny wkład w ocenę bezpieczeństwa biologicznego cieczy aktywowanych plazmą i mogą przyczynić się do dalszego rozwoju ich zastosowań w medycynie regeneracyjnej oraz w profilaktyce chorób jamy ustnej.



Rys. 1. Schemat przebiegu badań.

1. A. Borges et al. (2021). Applications of cold atmospheric pressure plasma in dentistry. Applied Sciences, 2021, 11(5), 1975.

Luminescencja pod ochroną: stabilizacja perowskitowych kropek kwantowych w osnowach polimerowych

Paweł Baran^a, Katarzyna Matras-Postołek^b

^a Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Szkoła Doktorska PK, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

^b Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

pawel.baran@doktorant.pk.edu.pl

Perowskitowe ołowiowe kropki kwantowe (LPQD) stanowią klasę nanomateriałów o ogólnym wzorze ABX_3 , w której miejsce A zajmuje jednowartościowy kation Cs^+ , $MA^+ = CH_3NH_3^+$, $FA^+ = HC(NH_2)_2^+$, pozycję B – Pb, a węzły X – Cl, Br lub I. Od ponad dekady są one intensywnie badane ze względu na zespół właściwości optoelektronicznych, obejmujący wysoką wydajność kwantową fotoluminescencji, duże współczynniki absorpcji oraz wysoką tolerancję na defekty powierzchniowe, co predestynuje je do zastosowań w diodach elektroluminescencyjnych, laserach i ogniwach fotowoltaicznych.¹⁻⁴ Zasadniczym ograniczeniem ich komercyjnej implementacji pozostaje niestabilność: LPQD ulegają degradacji w trakcie długotrwałej ekspozycji na wilgoć i tlen atmosferyczny, przy podwyższonych temperaturach oraz podczas ekspozycji na intensywne promieniowanie widzialne lub ultrafioletowe. Szczególnie podatne na degradację są LPQD bogate w jod.¹⁻⁴ Celem niniejszej pracy było otrzymanie nieorganicznych LPQD metodą rekrystalizacji przesyceniowej, niewymagającej atmosfery obojętnej ani wysokich temperatur, w odróżnieniu od większości procedur raportowanych w literaturze.

Na podstawie wykonanych analiz stabilności otrzymanych zaproponowano metodę stabilizacji LPQD poprzez wytworzenie transparentnego, luminescencyjnego kompozytu w osnowie polimerowej spełniającej wymagania materiałów filamentowych dla systemów druku 3D. Analizy fotoluminescencji i absorpcji wytworzonego kompozytu wykazały znaczną poprawę stabilności LPQD.

Wytworzony kompozyt stanowi podstawę do dalszych badań nad wytworzeniem urządzeń optoelektronicznych takich jak diody LED przy użyciu techniki druku 3D.

Podziękowanie: Badania prowadzono dzięki wsparciu finansowemu Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu Sonata Bis pt. "Szyte na miarę" perowskitowe kropki kwantowe jako element nowych funkcjonalnych nanomateriałów", numer umowy UMO-2022/46/E/ST5/00306

Literatura:

- [1] Kim, Y. et al., ACS Appl. Mater. 2015 Interfaces 7, 25007–25013.
- [2] Hu, F. et al., ACS Nano 9, 2015, 12410–12416.
- [3] Swarnkar, A. et al., Angew. Chemie 127, 2015, 15644–15648.
- [4] Pan, J. et al., J. Phys. Chem. Lett. 6, 2015, 5027–5033.

Synteza nanocząstek tellurku cynku: rola środowiska reakcyjnego i metody ogrzewania

Justyna Proszek,^{a,d} Paweł Baran,^{a,d} Marta Gajewska,^b Krystian Sokołowski,^b Mateusz Marzec,^b Andrzej Bernasik,^b Paweł Dąbczyński,^c Katarzyna Matras-Postołek^d

^a Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Szkoła Doktorska PK, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

^b Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii, ul. Kawiory 30, III, 2.13

^c Uniwersytet Jagielloński, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, ul. prof. Stanisława Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków

^d Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Warszawska 24, 31-155 Kraków

justyna.proszek@doktorant.pk.edu.pl

Tellurek cynku (ZnTe), należący do grupy półprzewodników II–VI, może być uznany za obiecujący materiał w procesach fotokatalitycznej redukcji CO₂, dzięki możliwości kształtowania jego właściwości elektronowych w skali nanometrycznej. Pełne wykorzystanie tego potencjału wymaga jednak opracowania precyzyjnych metod syntezy, pozwalających na kontrolę nad strukturą i właściwościami fizykochemicznymi powstających materiałów.

W niniejszej pracy skoncentrowano się na badaniu wpływu warunków syntezy na proces formowania nanostruktur ZnTe otrzymanych różnymi metodami. Analizie poddano nanocząstki wytworzone koloidalnie w środowisku hydrofilowym oraz hydrofobowym, a także materiały uzyskane metodą mikrofalową. Szczególną uwagę zwrócono na dobór prekursorów, ligandów i parametrów reakcji, które decydują o kinetyce nukleacji i wzroście cząstek. Odpowiednia kontrola warunków syntezy pozwala na sterowanie procesem wzrostu, prowadząc do uzyskania nanostruktur o zróżnicowanej morfologii.¹

Porównanie materiałów otrzymanych różnymi metodami umożliwia identyfikację różnic w stopniu krystaliczności, wielkości oraz stabilności cząstek, a także pozwala wskazać czynniki wpływające na powstawanie defektów oraz niejednorodności. Synteza mikrofalowa, dzięki szybkiemu nagrzewaniu i jednorodnemu rozkładowi temperatury, daje możliwość otrzymywania nanocząstek o odmiennych właściwościach niż w przypadku klasycznych metod koloidalnych. Z kolei środowisko hydrofilowe i hydrofobowe różnicuje dynamikę procesu wzrostu i wpływa na końcową strukturę powierzchniową ZnTe.

Charakterystyka otrzymanych nanostruktur została przeprowadzona z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz spektroskopii UV–Vis. Analiza uzyskanych wyników pozwoliła na ocenę wpływu warunków syntezy na właściwości materiału.

Podziękowanie: Badania prowadzono dzięki wsparciu finansowemu Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu Opus 22 + Lap/Weave o numerze UMO-2021/43/ST5/01536, pn. „Nanoklastry ZnTe o wielkości magicznej: platforma wysokowydajnej redukcji chemicznej”

1. J. Zhang, C. Rowland, Y. Liu, H. Xiong, S. Kwon, E. Shevchenko, R. D. Schaller, V. B. Prakapenka, S. Tkachev, T. Rajh, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 742

Zielone nośniki dla katalizatorów: biomasa jako klucz do zrównoważonego reformingu węglowodorów

Beata Barczak¹, Ewa Klugmann-Radziemska¹, Katarzyna Januszewicz¹

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Konwersji i Magazynowania Energii,
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

beata.barczak@pg.edu.pl

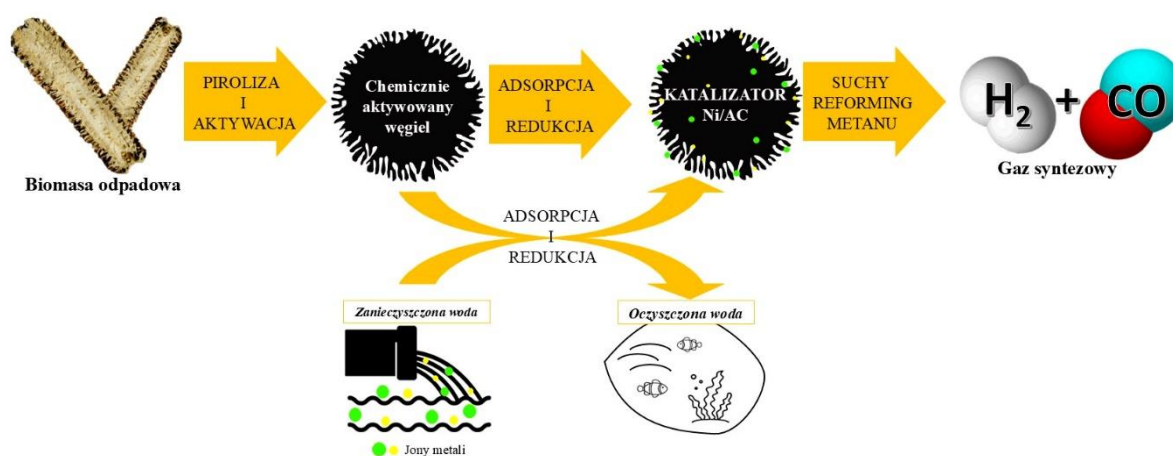
W obliczu wyzwań klimatycznych oraz stale rosnącego zapotrzebowania na czyste źródła energii, coraz większą uwagę poświęca się wykorzystaniu odnawialnych surowców w technologiach chemicznych i energetycznych. Jednym z obiecujących kierunków jest przetwarzanie biomasy odpadowej – pochodzącej m.in. z rolnictwa, przemysłu spożywczego czy oczyszczalni ścieków – do otrzymywania węgla aktywowanych, które mogą pełnić funkcję ekologicznych nośników katalizatorów.

Węgla aktywowane uzyskiwane są w dwuetapowym procesie: pirolizy oraz chemicznej aktywacji prekursora. Otrzymany materiał charakteryzuje się wysoką powierzchnią właściwą, rozbudowaną strukturą porowatą oraz dużą liczbą grup funkcyjnych na powierzchni. Te cechy decydują o jego wysokiej zdolności sorpcyjnej – kluczowej zarówno w aplikacjach oczyszczania środowiska, jak i w procesach katalitycznych.

Zastosowanie biomasy jako prekursora pozwala dodatkowo skorzystać z jej naturalnej frakcji mineralnej (zawierającej m.in. K, Na, Mg), która pełni rolę wewnętrznych promotorów, zwiększając aktywność i stabilność końcowego układu katalitycznego. Pozwala to ograniczyć konieczność stosowania dodatków zewnętrznych, co czyni cały proces bardziej zrównoważonym i ekonomicznie atrakcyjnym.

Proponowana strategia zakłada wykorzystanie materiałów węglowych nie tylko jako nośników metali aktywnych (np. Ni, Co), ale również jako sorbentów zanieczyszczeń – np. jonów metali ciężkich – które po adsorpcji i odpowiedniej obróbce mogą zostać przekształcone w funkcjonalne katalizatory. W ten sposób możliwe staje się połączenie dwóch kluczowych procesów: oczyszczania środowiska i wytwarzania materiałów funkcjonalnych, zgodnie z założeniami gospodarki cyrkularnej.

Wstępne wyniki badań wskazują na dobrą aktywność, stabilność i odporność na koksowanie otrzymanych biomateriałowych katalizatorów, co potwierdza ich potencjał jako zrównoważonej alternatywy dla konwencjonalnych systemów katalitycznych.



Rys. 1. Schemat idei wykorzystania biomasy jako prekursora porowatego materiału o wysokim potencjale aplikacyjnym.

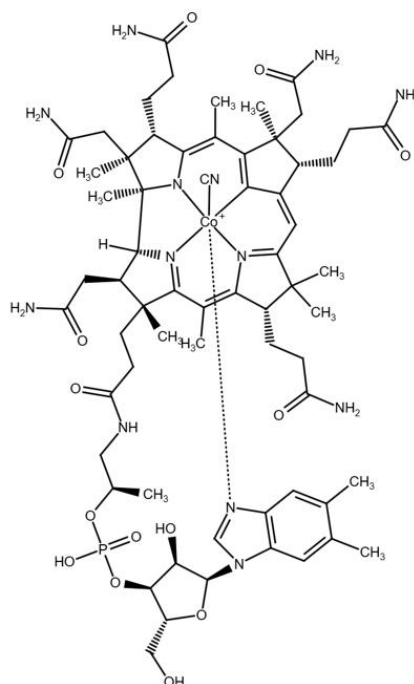
Brak witaminy B₁₂: Ukryte zagrożenia i wielowymiarowy wpływ niedoboru na organizm.

Michał Bębenek

Naukowe Koło Chemików, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński

michal.bebenek@student.uj.edu.pl

Witamina B₁₂ jest ważnym koenzymem, uczestniczącym w wielu procesach zachodzących w organizmie. Wpływa na funkcjonowanie układu nerwowego, wytwarzanie erytrocytów, a także umożliwia syntezę kwasów nukleinowych [1].



Rys. 1. Struktura kobalaminy – witaminy B₁₂.

Niedobory witaminy B₁₂, mogą wywoływać zaburzenia neurologiczne, hematologiczne oraz rzadszą wśród przypadków anemię złośliwą [2]. Wiodącym powodem niskich poziomów witaminy B₁₂ jest niedostateczne dostarczanie kobalaminy z pożywieniem, a także niewłaściwe jej wchłanianie. Grupy zagrożone ryzykiem niedoborów witaminy B₁₂ to głównie wegetarianie oraz osoby starsze [2]. Uzasadnione jest szybkie postawienie właściwej diagnozy przez badanie kwasu metylomalonowego, co może zapobiegać powikłaniom takim jak pancytopenia, czy też zwyrodnienie rdzenia kręgowego. Poziom witaminy B₁₂ może być uzupełniany farmakologicznie oraz stosowaniem odpowiedniej diety. Wieloletnie badania w tym zakresie wskazują szczegółowe przyczyny jej niedoborów, metody pogłębionej diagnostyki oraz poszukują sposobów leczenia.

Podziękowanie: Badania wykonano przy wsparciu finansowym Wydziału Chemii w ramach Programu Strategicznego Inicjatywa Doskonałości w Uniwersytecie Jagiellońskim.

1. R. Pawlak, P. S. James, S. Raj, D. Cullum- Dugan, D. Lucas. American Journal of Lifestyle Medicine. 2012,7 60-65.
2. A. J. Shipton, J. Thachil.. Clinical Medicine 2015 15, 145–50.

Ocena właściwości spektroskopowych nowych związków kompleksowych irydu (III), w kontekście ich zastosowania w terapii PDTS13
P07

Bartosz Brzuchacz¹, Patryk Szymaszek¹, Filip Petko^{1,2}, Andrzej Świeży^{1,2},
Mariusz Galek², Małgorzata Kowalewska¹, Myong Joon Oh¹, Ireneusz Kownacki⁵,
Małgorzata Tysza-Czochara⁴, Joanna Ortyl^{1,2,3}

¹Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska,

²Photo HiTech Sp. z o. o., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków, Polska

³Photo4Chem Sp. z o. o., ul. Lea 114, 30-348 Kraków, Polska

⁴Uniwersytet Jagielloński, Collegium Medicum, Wydział Farmaceutyczny,
ul. Medyków 9, 30-688 Kraków, Polska

⁵Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii i Technologii Związków Krzemu, ul. Poznańska 8, 61-614 Poznań

bartosz.brzuchacz@student.pk.edu.pl

W niniejszej pracy dokonano szczegółowej oceny właściwości spektroskopowych nowych związków kompleksowych irydu(III) z ligandami organicznymi, ze szczególnym uwzględnieniem ich potencjału w terapii fotodynamicznej (PDT). Przeanalizowano widma absorpcji, aby wyznaczyć maksymalne długości fal, które są kluczowe dla efektywnej aktywacji światłem, co ma bezpośredni wpływ na skuteczność fotouczulaczy w warunkach terapii. Oprócz tego, wykonano pomiary emisji fluorescencyjnej oraz widma wzbudzenia, co pozwoliło na scharakteryzowanie stanów wzbudzonych badanych kompleksów i ocenę ich możliwość generowania reaktywnych form tlenu (ROS). Fotostabilność układów oceniono poprzez fotolizę, monitorując zmiany absorbancji w czasie naświetlania, co pozwoliło ocenić ich efektywność fotolizy pod wpływem światła określonych długości fali. Wyznaczone czasy życia stanów wzbudzonych wskazują na zdolność kompleksów do skutecznej produkcji ROS, co jest kluczowe dla ich skuteczności jako fotouczulaczy w terapii PDT. Wyniki badań potwierdzają potencjał tych związków jako efektywnych fotouczulaczy w leczeniu nowotworów i innych chorób, gdzie kluczowa jest kontrolowana produkcja reaktywnych form tlenu po aktywacji światłem. Zebrane dane umożliwiają dalsze prognozy dotyczące ich zastosowania w medycynie, w tym optymalizację parametrów aktywacji i selektywną akumulację w tkankach docelowych. Kontynuacja badań obejmuje ocenę cytotoksyczności oraz genotoksyczności tych układów, co jest niezbędne dla pełnej oceny ich bezpieczeństwa i potencjału klinicznego w terapii fotodynamicznej.

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach konkursu nr 2024/ABM/03/KPO/ nr projektu KPOD.07.07-IW.07-0125/24 pt.: "Luminescencyjne teranostyczne związki o działaniu przeciwnowotworowym, czyli połączenie terapii fotodynamicznej i diagnostyki poprzez obrazowanie w jednej cząsteczce oraz opracowanie drukowanych 3D miejscowych systemów mikroigłowych celem zapewnienia precyzyjnej zindywidualizowanej terapii onkologicznej" z Krajowego Planu Odbudowy i Zwiększania Odporności, będącego elementem Inwestycji D3.1.1 Kompleksowy rozwój badań w zakresie nauk medycznych i nauk o zdrowiu, projekt finansowany ze środków Agencji Badań Medycznych.



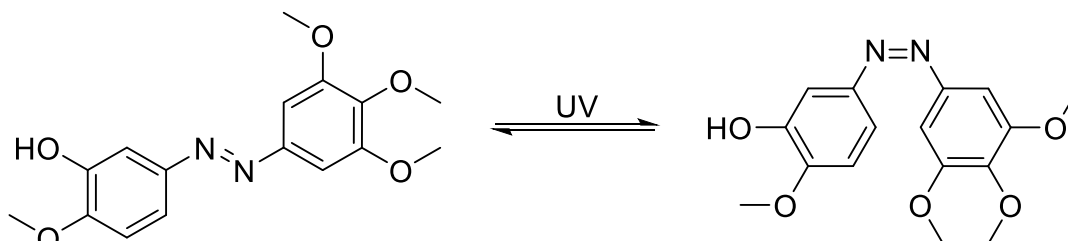
Fotoaktywne pochodne azobenzenu w terapii nowotworowej: od izomeryzacji do aktywacji leku

Szymon Cymerman

Naukowe Koło Chemików, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński

szymon.cymerman@student.uj.edu.pl

Współczesna farmakoterapia nowotworów często spotyka się z problemem nieselektywnego działania leków, co prowadzić może do licznych efektów ubocznych i uszkodzeń zdrowych tkanek. Jednym z potencjalnych rozwiązań tego problemu jest zastosowanie w roli leków substancji, które posiadają w swojej strukturze fragmenty zdolne do zmiany geometrii pod wpływem absorbowanej fali światła. Związki te mogą być wprowadzone do organizmu w formie nieaktywnej biologicznie, a ich aktywacja za pomocą naświetlania prowadzi do powstania cząsteczek o sprecyzowanym działaniu na organizm. Zastosowanie mechanizmu fotaktywacji leku umożliwiłoby skuteczne ograniczenie skutków ubocznych terapii poprzez miejscowe działanie leku. Wśród związków wykorzystywanych w projektowaniu światłoczułych leków znajdują się pochodne azobenzenu. Układy te zdolne są do odwracalnej izomeryzacji *trans* – *cis* pod wpływem światła. Forma *trans* jest najczęściej nieaktywna i nie posiada znaczącego działania na organizm, natomiast forma *cis* jest aktywna biologicznie i może być stosowana jako lek. Pochodne azobenzenu są intensywnie badane pod kątem zastosowania jako światłoczułe leki w leczeniu cukrzycy, chorób związanych z utratą wzroku oraz nowotworów¹. Związkiem intensywnie analizowanym pod kątem zastosowania w fototerapii nowotworowej jest Azo-kombretastatyna A4 (Azo-CA4), która aktywowana do formy *cis* niszczy cytoszkielek poprzez polimeryzację mikrotubuli, co prowadzi do apoptozy komórki².



Rys. 1. Schemat izomeryzacji Azo-CA4 pod wpływem promieniowania UV.

Do aktywacji Azo-CA4 wymagane jest promieniowanie UV o krótkich długościach fali, co ze względu na niską przenikalność przez tkanki może stanowić przeszkodę w zastosowaniu tej substancji jako leku. Jednym z rozwiązań tego problemu jest zastosowanie połączenia Azo-CA4 z nanocząstkami UCNP (z ang. upconverting nanoparticles)², które mogą “konwertować” promieniowanie z zakresu podczerwonego o niskiej energii na promieniowanie UV o długości fali odpowiedniej do aktywowania cząsteczki leku.

Podziękowanie: Badania wykonano przy wsparciu finansowym Wydziału Chemii w ramach Programu Strategicznego Inicjatywa Doskonałości w Uniwersytecie Jagiellońskim.

1. Y. Feng, K. Zhang, X. Gao, W. Yang, J. Wan, H.-R. Fu, H. Guo, Z. Li, *Responsive Mater.* 2025, 3, e20250003.

2. D. Mulatihan, T. Guo, Y. Zhao, *Photochem Photobiol.* 2020, 96: 1163-1168.

Środki paralityczno-drgawkowe - historia i porównanie broni chemicznych masowego rażenia

Weronika Daniel

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny

279007@student.pwr.edu.pl

Środki paralityczno-drgawkowe to grupa wysoko toksycznych związków chemicznych, oddziałujących na układ nerwowy poprzez nieodwracalne hamowanie aktywności acetylocholinoesterazy - enzymu odpowiedzialnego za prawidłowe przewodnictwo między nerwami. Zahamowanie jego działania prowadzi do ciągłej i niekontrolowanej stymulacji mięśni oraz neuronów, co skutkuje zaburzeniami funkcjonowania układów krążenia i oddechowego. Ze względu na gwałtowne pojawienie się niebezpiecznych objawów oraz wysoką skuteczność toksyczną, środki te uznawane są za jedno z najgroźniejszych bojowych środków trujących.

W niniejszej pracy dokonano przeglądu trzech głównych grup neurotoksycznych środków bojowych: środków typu G (m.in. tabun, sarin i soman), typu V (m.in. VX) oraz nowiczoków. Przedstawiono kluczowe różnice w budowie chemicznej tych związków, wpływające na ich trwałość, szybkość działania, toksyczność oraz trudności związane z detekcją. Omówiono znane mechanizmy inaktywacji acetylocholinoesterazy oraz ukazano rozwój tej klasy broni chemicznej - od historii ich powstawania, po zastosowania podczas współczesnych konfliktów zbrojnych i zamachów.

Pomimo obowiązującego zakazu stosowania tego typu substancji na mocy *Konwencji o zakazie broni chemicznej*, odnotowuje się pojedyncze przypadki ich użycia w XXI wieku, co wskazuje na konieczność dalszego monitorowania zagrożenia. W pracy podjęto analizę aktualnie wykorzystywanych i rozwijanych metod terapii zatruc, uwzględniając ich ograniczenia, takie jak słaba zdolność przenikania antidotów przez barierę krew-mózg czy wąskie spektrum działania.

Zrozumienie mechanizmu, właściwości chemicznych oraz istniejących wyzwań związanych z wykrywaniem i leczeniem zatrucia środkami paralityczno-drgawkowymi ma fundamentalne znaczenie dla opracowania skutecznych procedur reagowania w sytuacjach kryzysowych i zwiększenia bezpieczeństwa cywilnego i wojskowego.

1. M. Noga, Archives of Toxicology 2023, 97, 1691-1700
2. C. Voros et al., Chemico-Biological Interactions 2024, 395, 110973
3. M. Boczkowski et al., Molecules 2025, 30, 1615
4. L. Gorecki et al. Neuropharmacology 2024, 261, 110171
5. C. Wassner et al., Disaster Med. Public Health Prep. 2023, 17, 1-4

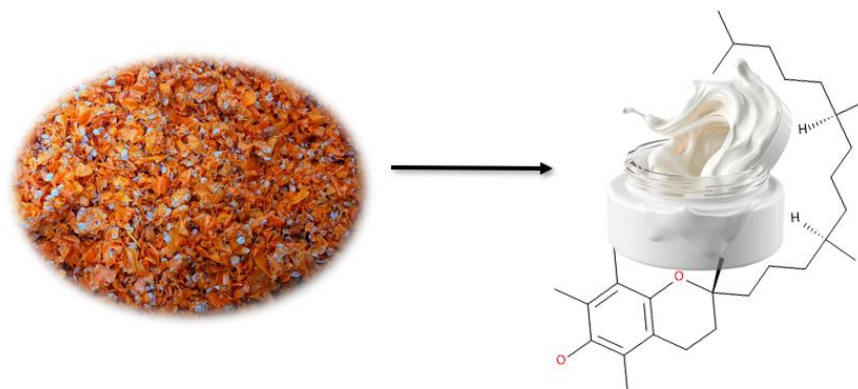
Wytłoki pomidorowe jako źródło surowców kosmetycznych

Hanna Halenka, Ewa Maciejczyk, Agnieszka Kowalska-Baron, Radosław Bonikowski

*Instytut Surowców Naturalnych i Kosmetyków Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności,
Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 2/22, 90-537 Łódź*

258947@edu.p.lodz.pl

W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie wykorzystaniem produktów ubocznych przemysłu przetwórczego pomidorów, takich jak wytłoki pomidorowe (TP), jako wartościowych surowców w kosmetykach naturalnych. Wynika to z faktu, iż stanowią bogate źródło wielu związków bioaktywnych, do których należą m.in. karotenoidy (zwłaszcza likopen), tokoferole, niezbędnie nienasycone kwasy tłuszczowe oraz błonnik [1], które przeważająco wykazują własności antyoksydacyjne i przeciwzapalne. Jedną z nowoczesnych i obiecujących technik odzyskiwania tych substancji jest ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami (UAE). Zastosowanie ultradźwięków istotnie zwiększa efektywność ekstrakcji, skraca czas procesu i ogranicza zużycie rozpuszczalników, co dodatkowo sprzyja zachowaniu wysokiej jakości pozyskanych substancji bioaktywnych [2], [3].



Rys. 1. Od odpadu do kremu – naturalne piękno z wytłoków pomidorowych.

Wyniki dotychczasowych badań potwierdzają, że olej pozyskiwany z TP wykazuje korzystne działanie kosmetyczne – może łagodzić stany zapalne skóry, redukować nadmierną pigmentację, wzmacniać naturalne mechanizmy ochronne, a także spowalniać procesy starzenia się skóry [4].

W ramach projektu planujemy ekstrakcję wytłoków pomidorowych klasyczną metodą Soxhleta, a następnie optymalizację z wykorzystaniem UAE. Pozyskany olej zostanie poddany szczegółowej analizie chemicznej, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości antyoksydacyjnych oraz anty-UV. Uzyskane wyniki posłużą do opracowania innowacyjnych formułacji kosmetycznych. Jednocześnie mogą stanowić podstawę do wdrożenia technologii w przemyśle, wspierając zrównoważone zarządzanie odpadami oraz rozwój ekologicznych rozwiązań technologicznych.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków w ramach projektu E²TOP (Excellence in Engineering; Talents in Research with Opportunities Programme) w Politechnice Łódzkiej <https://e2top.p.lodz.pl>

1. K. Szabo, R. A. Varvara, C. Ciont, A. M. Macri, D. C. Vodnar, J Clean Prod. 497 (2025).
2. R. C. N. Thilakarathna, L. F. Siow, T. K. Tang, Y. Y. Lee, J Food Sci Technol. 60 (2023), pp. 1222–1236.
3. P. M. Junaid et al., J Food Process Eng. 46 (2023).
4. K. Rajkowska, A. Otlewska, A. Raczyk, E. Maciejczyk, A. Krajewska, Sci Rep. 14 (2024).

Ogniwa przepływowe typu redox flow jako magazyny energii

Eliza Hałas

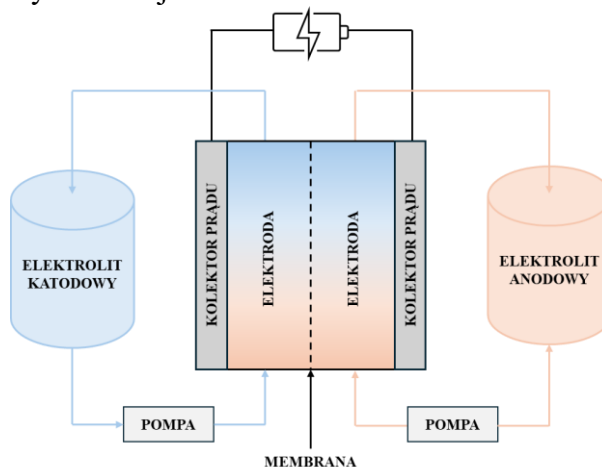
*Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Naukowe Koło Chemików Studentów Politechniki
Gdańskiej, 80-222, Gdańsk, Gabriela Narutowicza,*

s189205@student.pg.edu.pl

W dobie transformacji energetycznej i postępującego rozwoju odnawialnych źródeł energii, magazyny energii stają się kluczowym elementem sieci energetycznych zapewniającym większą niezawodność i stabilność systemów elektroenergetycznych bazujących na odnawialnych źródłach energii.

Wśród dostępnych technologii magazynowania energii coraz większe zainteresowanie budzą ogniwa przepływowe typu redox flow (RFB). Są to elektrochemiczne systemy magazynowania energii, w których elektrolity zawierające składniki elektroaktywne przechowywane w zewnętrznych zbiornikach i są przepompowywane przez ogniwa, gdzie zachodzi konwersja energii chemicznej na elektryczną i odwrotnie. Technologia RFB posiada szereg zalet, do których należą m. in. możliwość niezależnego skalowania mocy oraz pojemności energetycznej, długi czas eksploatacji oraz bezpieczeństwo użytkowania¹.

Spośród wszystkich dostępnych rozwiązań największym zainteresowaniem oraz stopniem komercjalizacji cieszą się wanadowe ogniwa przepływowe (VRFB). W tego typu systemach wykorzystuje się wanad na czterech stopniach utlenienia V(II)/V(III) w elektrolicie anodowym oraz V(IV)/V(V) w elektrolicie katodowym. Zastosowanie tego samego pierwiastka w obu elektrolitach eliminuje ryzyko krzyżowego zanieczyszczenia elektrolitów, co jest jedną z zalet ogniwa na bazie wanadu w porównaniu z innymi rodzajami RFB.



Rys. 1 Schemat przedstawiający budowę ogniwa VRFB.

VRFB sprawdzają się do celów takich jak m. in. buforowanie energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych, stabilizacja sieci niskiego i średniego napięcia oraz magazynowanie energii w obiektach przemysłowych. Dzięki posiadanym właściwościom VRFB są uznawane za jedną z perspektywicznych technologii długoterminowego magazynowania energii co stanowi odpowiedź na wyzwania związane z koniecznością dekarbonizacji sektora energetycznego i niestabilnością odnawialnych źródeł energii.

¹ M. Guarnieri, P. Mattavelli, G. Petrone, and G. Spagnuolo, "Vanadium Redox Flow Batteries: Potentials and Challenges of an Emerging Storage Technology," IEEE Industrial Electronics Magazine, vol. 10, (2016), p. 20–31, doi: 10.1109/MIE.2016.2611760.

Skład chemiczny i aktywność biologiczna olejków eterycznych wyprodukowanych z krajowych surowców roślinnych

Klaudia Jakubowska, Julia Kamińska, Paweł Gulski, Gabriela Kuźma, Kazimierz Warmiński

*Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Wydział Rolnictwa i Leśnictwa, Katedra Chemii,
Koło Naukowe Chemików*

klaudia.jakubowska.4@student.uwm.edu.pl

Olejki eteryczne (ang. essential oils, EOs) to lotne substancje ciekłe otrzymywane z surowców roślinnych poprzez destylację z parą wodną. Głównymi składnikami EOs są terpeny o wzorze ogólnym $(C_5H_8)_n$. Oprócz terpenów występują również ich pochodne tlenowe (terpenoidy), pochodne fenylopropanoidów i wiele innych lotnych związków organicznych. Celem niniejszych badań było określenie składu chemicznego EOs otrzymanych z wybranych krajowych surowców roślinnych oraz ocena ich aktywności biologicznej. Materiałem badawczym były surowce roślinne pozyskane we własnym zakresie oraz zakupione, w tym: (i) ziele/liść/kwiatostan takich gatunków jak: wrotycz pospolity, bylica pospolita, bylica piołun, nawłóć kanadyjska, podagrycznik pospolity, seler zwyczajny, pietruszka zwyczajna, koper ogrodowy; (ii) nasiona: koper ogrodowy, koper włoski, kminek zwyczajny, kolendra siewna; (iii) biomasa całych roślin (drewno + igliwie): sosna zwyczajna, świerk pospolity, żywotnik zachodni, jodła kaukaska. Olejki eteryczne otrzymano metodą hydrodestylacji w aparacie Derynga (WPL, Gliwice) z kolbą o pojemności 10 dm³. Profil chemiczny określono metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas z wykorzystaniem systemu QP-2020 NX (Shimadzu, Japonia) z kolumną SH-Rxi-5Sil MS 30 m × 0,25 m × 0,25 μm (Restek, USA). Aktywność biologiczną określono w testach fitotoksyczności oraz śmiertelności larw owadów. Badane olejki charakteryzowały się bardzo złożonym składem chemicznym. Każdy z nich zawierał przynajmniej kilkadziesiąt lotnych związków organicznych, a im dłużej prowadzona była hydrodestylacja, tym liczba wykrywanych związków oraz ich masy cząsteczkowe wzrastały. Głównymi składnikami były monoterpenoidy i seskwiterpenoidy. Wyjątkiem były liście warzyw z rodziny baldaszkowanych (pietruszka, seler, koper), w których dominowały związki nieterpenowe – pochodne 1,3-benzodioxolu takie jak: apiol, czy mirystycyna. Wykazano, że większość badanych olejków wykazuje aktywność pestycydalną. Niektóre z nich potencjalnie mogą być wykorzystane jako regulatory wzrostu i rozwoju roślin lub herbicydy (m.in. z żywotnika, kolendry, kopru, wrotyczu) oraz insektycydy (m.in. z żywotnika, wrotyczu, bylicy piołun).

Podziękowanie: Projekt finansowany ze środków budżetu państwa, przyznanych przez Ministra Nauki w ramach Programu „Studenckie Koła Naukowe Tworzą Innowacje” (umowa nr SKN/SP/601034/2024). Projekt pt. „Potencjał gospodarczy, profil chemiczny i aktywność biologiczna krajowych biopółproduktów roślinnych jako substancji czynnych biopestycydów” realizowany jest przez Koło Naukowe Chemików Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie.

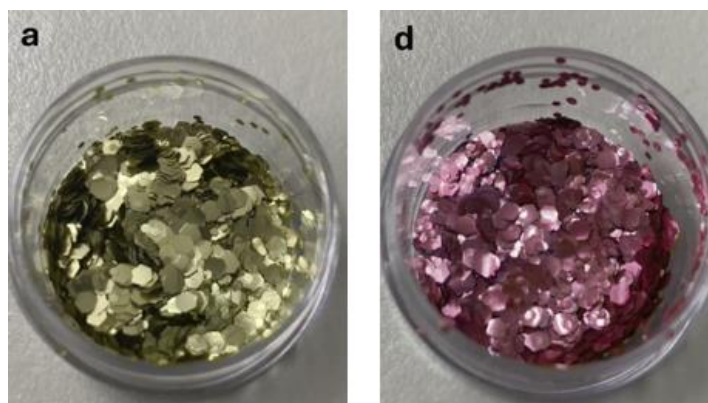
Nanokryształy celulozy jako alternatywa dla konwencjonalnego brokatu PET

Łucja Kałas

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

279268@student.pwr.edu.pl

Nanokryształy celulozy (CNC) to innowacyjny, biodegradowalny materiał o unikalnych właściwościach mechanicznych i optycznych, umożliwiający tworzenie ekologicznego brokatu jako alternatywy mikroplastiku PET m. in. dla kosmetyków, farb i opakowań. Proces produkcji obejmuje sonikację, suszenie roll-2-roll, stabilizację termiczną i mielenie, co pozwala uzyskać błyszczące płatki o zróżnicowanych kolorach. Kluczowa dla tego procesu okazują się być zdolność CNC do samoorganizacji w odbijające światło, metaliczne struktury. Chociaż CNC jest uznawane za nietoksyczne i zrównoważone, wyzwania takie jak wysokie koszty oczyszczania i wpływ na ekosystemy wodne wymagają dalszych badań.



Rys. 1. (a) złoty brokat CNC (d) różowy brokat CNC

1. X. Wang, C. Zhong, Y. Zhong, Z. Fan, Z. Liu, P. Xu, X. Deng, J. Guo, T. R. Sawant, M. Zhou, Q. Wang, H. Liu, J. Liu, *Carbohydrate Polymers*, **2025**, 353, 123270
2. M. Doval-Minarro, A. Lopez-Vivancos, J. Lopez-Castellanos, J. Bayo, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **2025**, Advance Article
3. V. S. Raghuwanshi, G. Garnier, *Advanced Functional Materials*, **2024**, 35, 2412869
4. B. E. Droguet, H. L. Liang, B. Frka-Petesic, R. M. Parker, M. F. L. De Volder, J. J. Baumberg, S. Vignolini, *Nature Materials*, **2022**, 21, 352-358
5. P. H. Chen, B. E. Droguet, I. Lam, D. S. Green, S. Vignolini, Z. Ghum S. De Silva, S. M. Reichman, *Chemosphere*, **2024**, 366, 143315

Profil terpenowy olejków eterycznych wyprodukowanych z pozostałości poprodukcyjnych konopi włóknistych

Julia Kamińska, Klaudia Jakubowska, Kazimierz Warmiński

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Wydział Rolnictwa i Leśnictwa, Katedra Chemii,
Koło Naukowe Chemików

julia.kaminska.1@student.uwm.edu.pl

Konopie włókniste, znane również jako konopie przemysłowe (*Cannabis sativa* subsp. *sativa*) to jednoroczna roślina lignocelulozowa o typie fotosyntezy C3 będąca jedną z najszybciej rosnących roślin na Ziemi. Produkcja konopi na cele włókiennicze trwająca kilka stuleci została przerwana. Pierwszy powód to wprowadzenie do produkcji i obrotu handlowego włókien syntetycznych, czego efektem było załamanie rynku przędzalniczego. Drugi powód to obawy o zdrowie publiczne ze względu na podobieństwo do konopi indyjskich (*C. sativa* subsp. *indica*), które posiadają działanie psychoaktywne związane z występowaniem tetrahydrokannabinolu (THC). Dopiero od lat dziewięćdziesiątych konopie przemysłowe przeżywają swój renesans, który dzisiaj napędzany jest przez nowe strategie uprawy i wielokierunkowe wykorzystanie produktów konopnych. W Polsce, od kilku lat, konopie przemysłowe mogą być znowu uprawiane bez zezwolenia (wymagane jest jedynie zgłoszenie). Oprócz tradycyjnych włókien konopnych, otrzymuje się również olej z nasion oraz makuch po tłoczeniu oleju bogaty w białko. Z kolei z kwiatostanów można uzyskać olejek eteryczny o działaniu relaksacyjnym i przeciwzapalnym stosowany w aromaterapii lub jako środek aromatyzujący w przemyśle spożywczym. Celem pracy było określenie profilu chemicznego olejków eterycznych otrzymanych z konopi przemysłowych. Materiałem badawczym były kwiatostany oraz pozostałości poprodukcyjne po zbiorze nasion (słoma) konopi polskiej tradycyjnej odmiany Białobrzeskie oraz fińskiej – Finola. Olejki eteryczne otrzymano metodą hydrodestylacji w aparacie Derynga (WPL, Gliwice) z kolbą o pojemności 10 dm³. Profil chemiczny określono metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas z wykorzystaniem systemu QP-2020 NX (Shimadzu, Japonia) z kolumną SH-Rxi-5Sil MS 30 m × 0,25 m × 0,25 μm (Restek, USA). Konopne olejki eteryczne poddane analizie wykazywały wyjątkowo złożoną kompozycję chemiczną. W skład każdego z nich wchodziło co najmniej kilkadziesiąt monoterpenu oraz seskwiterpenoidów. Wraz z wydłużaniem czasu hydrodestylacji rosła zarówno liczba identyfikowanych związków, jak i ich masy cząsteczkowe. Przy wydłużaniu czasu hydrodestylacji ponad 2 godziny, udziały seskwiterpenów istotnie wzrastały. Dominującymi monoterpunami były alfa-pinen i myrcen, a seskwiterpenoidami – kariofilen i humulen.

Podziękowanie: Projekt finansowany ze środków budżetu państwa, przyznanych przez Ministra Nauki w ramach Programu „Studenckie Koła Naukowe Tworzą Innowacje” (umowa nr SKN/SP/601034/2024). Projekt pt. „Potencjał gospodarczy, profil chemiczny i aktywność biologiczna krajowych biopółproduktów roślinnych jako substancji czynnych biopestycydów” realizowany jest przez Koło Naukowe Chemików Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie.



Nanokompozyty zawierające szkielety triazynowe domieszkowane siarką i nanocebulki węglowe jako materiały magazynujące energię – synteza i charakterystyka fizykochemiczna

Julia Kołodziejczyk¹, Agnieszka Hryniewicka¹, Joanna Brečko², Marta E. Płońska-Brzezińska¹

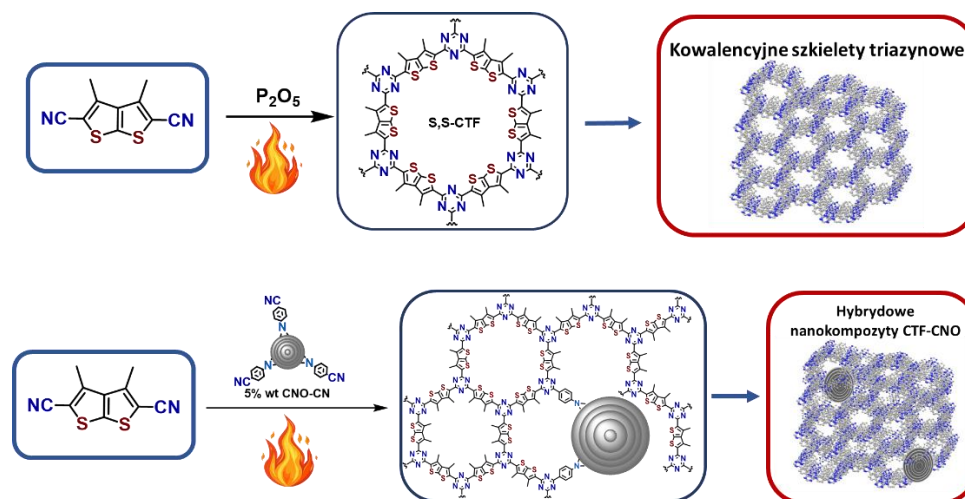
¹Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, ul. Mickiewicza 2A, 15-222 Białystok

²Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok

julia.kolodziejczyk@sd.umb.edu.pl

Rosnące zapotrzebowanie na zaawansowane materiały wykorzystywanych jako elektrody w superkondensatorach uzasadnia poszukiwanie nowych, bezpiecznych i wydajnych rozwiązań do magazynowania energii¹. Kluczowe cechy, jakie te materiały powinny posiadać to wysoka powierzchnia właściwa, odpowiednia porowatość oraz dobre przewodnictwo elektryczne, czyli parametry, które bezpośrednio wpływają na efektywność magazynowania ładunku elektrycznego^{2,3}.

W odpowiedzi na te wyzwania zsyntezowano materiały oparte na kowalencyjnych szkieletach triazynowych (CTF) oraz ich kompozyty z nanostrukturami węglowymi, takimi jak nanocebulki węglowe (CNO). Do syntezy szkieletów triazynowych wykorzystano jednostki heterocykliczne bogate w atomy siarki, symetrycznie podstawione grupami nitrylowymi. Syntezę przeprowadzono metodą jonotermiczną w temperaturze 700°C w obecności P₂O₅. Kowalencyjne unieruchamianie struktur triazynowych na powierzchni sferycznych CNO sprzyja powstawaniu uporządkowanej architektury porowatej w trójwymiarze, z przewagą mikroporów (<2 nm) i mezoporów (2÷50 nm). Efekt ten osiągnięto poprzez dodatek jedynie 5% wagowych CNO. Na poziomie molekularnym na organizację szkieletów CTF wpływają głównie warunki syntezy oraz właściwości powierzchniowe CNO. Nasze badania dowodzą, że możliwe jest kontrolowane kształtowanie porowatości poprzez odpowiednio zaprojektowany proces chemicznej funkcjonalizacji CTF oraz CNO, co z kolei pozwala na otrzymywanie materiałów o dostosowanych właściwościach elektrochemicznych, czyniąc je obiecującymi kandydatami do zaawansowanych zastosowań w nauce o materiałach, takich jak urządzenia do magazynowania energii nowej generacji.



Rys. 1. Schemat otrzymywania CTF i ich nanokompozytów CTF-CNO.

Podziękowanie: Projekt finansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki, 2023/49/B/ST5/02403 (M.E.P-B).

1. M. E. Plonska-Brzezinska and L. Echegoyen, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 13703.

2. A. Hryniewicka, J. Brečko, G. Siemiaszko, K. Brzezinski, A. Ilnicka, A. P. Terzyk and M. E. Plonska-Brzezinska, *Mater. Adv.*, 2024, **5**, 1065–1077.

3. A. Hryniewicka, J. Brečko, G. Siemiaszko, A. N. Papathanassiou, K. Góra-Marek, K. A. Tarach, K. Brzezinski, A. Ilnicka, A. P. Terzyk, K. H. Markiewicz, L. Echegoyen and M. E. Plonska-Brzezinska, *Sci Rep*, 2023, **13**, 10737.

Wpływ czasu i rozpuszczalnika na efektywność ekstrakcji polifenoli z *Cannabis sativa* oraz badanie właściwości antyoksydacyjnych uzyskanych ekstraktów

Kamil Kosiorowski², Cezary Zająć², Maciej Bilnicki², Agata Otrębska²,
Paweł Rendak², Justyna Polak¹, Mariola Bartoszek¹

¹ Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Szkolna 9, 40-006 Katowice

² Kolegium Indywidualnych Studiów Międzyobszarowych, Uniwersytet Śląski w Katowicach,
Bankowa 12, 40-007 Katowice

kamilkosiorowski1999@gmail.com

Antyoksydanty należą do związków powszechnie występujących w produktach pochodzenia naturalnego, jak również w suplementach diety. Główną rolą antyoksydantów jest neutralizacja wolnych rodników, których nadmiar może doprowadzić do uszkodzeń komórek. Dzięki ich działaniu antyoksydanty odgrywają istotną rolę w ochronie organizmu przed stresem oksydacyjnym, który doprowadza do starzenia się komórek, co w konsekwencji może wpływać na rozwój wielu przewlekłych chorób takich jak miażdżycy, nowotwory, czy choroby neurodegeneracyjne.

Celem pracy było oznaczenie całkowitej zawartości polifenoli (TPC) oraz wyznaczenie całkowitej pojemności antyoksydacyjnej (TEAC) ekstraktów z kwiatów i liści konopi.

Świeże rośliny konopi pozyskano od firmy Toplanta (Siemianice, woj. Wielkopolskie). Do uprawy wykorzystano odmianę o dominującym profilu *Cannabis sativa*, z lekką domieszką cech *Cannabis ruderalis*. Zbiorów dokonywano ręcznie w fazie zaawansowanego, lecz niezakończonego kwitnienia. W ten sposób uniknięto „przekwitnięcia”, typowego dla upraw nasiennych, które mogłoby skutkować obniżeniem koncentracji aktywnych składników w biomase kwiatowej. Rośliny zostały wysuszone na powietrzu.

Ekstrakcję związków polifenolowych z utartych liści oraz kwiatów konopi przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu Soxhleta stosując jako rozpuszczalnik: wodę, etanol oraz mieszaninę wody:etanolu (w stosunku obj. 1:1). Ekstrakcje były przeprowadzane w czasie: 2, 3 oraz 4 godzin dla każdego z ekstraktów (liście, kwiaty) oraz dla każdego rozpuszczalnika.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że układ rozpuszczalników stosowanych do ekstrakcji związków przeciwutleniających i czas prowadzenia ekstrakcji mają wpływ na jej efektywność. Różnice we właściwościach antyoksydacyjnych badanych ekstraktów kwiatów i liści wynikają z odmiennego składu fitochemicznego poszczególnych części rośliny oraz selektywności rozpuszczalników wobec różnych grup związków.

Koordynacja czy substytucja? Reaktywność 21-telluraporfiryny wobec metali przejściowych

Bartłomiej Kotapka, Agata Białońska, Ewa Pacholska-Dudziak

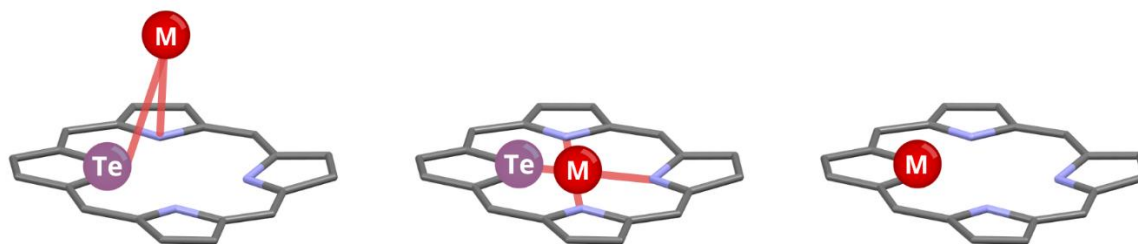
Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

331147@uwr.edu.pl

Porfiryny, w których co najmniej jeden pierścień pirolowy został zastąpiony innym pierścieniem heterocyklopentadienowym, nazywane są heteroporfirynami. Do grupy tych związków należy m.in. 21-telluraporfiryna, która wykazuje szczególną reaktywność, nieobserwowaną dotąd w innych monoheteroporfirynach. Przykładem może być reakcja wakatowania¹, w wyniku której mostkujący atom telluru wymienia się na dwa atomy wodoru, tworząc 21-wakataporfirynę, która pozbawiona jest jednego pierścienia heterocyklopentadienowego. Opisywana monotelluraporfiryna wykazuje wrażliwość na tlen, szczególnie w obecności światła. Pozostawiona na powietrzu ulega utlenieniu² poprzez przyłączenie atomu tlenu do telluru.

Telluraporfiryny mogą pełnić rolę ligandów w chemii koordynacyjnej. Jon metalu może być umiejscowiony we wnęce koordynacyjnej heteroporfiryny i koordynować cztery heteroatomy lub poza wnęką, koordynując dwa heteroatomy. Tego rodzaju związki nazywamy kompleksami bocznymi. Przykładami takich sposobów koordynacji są odpowiednio związki koordynacyjne 21-telluraporfiryny z rodem(III)³ oraz ditelluraporfiryny z platyną(II)⁴. Reakcje telluraporfiryn z metalami przejściowymi, takimi jak Pd(II)⁵, Rh(I)⁶ czy Pt(II)⁴, mogą prowadzić również do powstania 21-metalaporfiryn – związków, w których jon metalu znajduje się w szkielecie porfiryny. Powstają one na skutek substytucji atomu telluru atomem metalu, co prowadzi do utworzenia pierścienia metalacyklopentadienowego wbudowanego w porfirynę.

W przeprowadzonych badaniach sprawdzono reaktywność 21-telluraporfiryny wobec Pd(II), Ru(0) oraz Rh(I). Każdy z metali reagował z ligandem w inny sposób, tworząc odpowiednio: związek koordynacyjny z metalem we wnęce koordynacyjnej 21-telluraporfiryny, kompleks boczny oraz związek metaloorganiczny – 21-metalaporfirynę. W celu charakterystyki związków zastosowano różne metody fizykochemiczne, takie jak spektroskopia NMR i UV-Vis spektrometria mas oraz rentgenografia strukturalna.



Rys. 1. Schematyczne struktury możliwych produktów reakcji 21-telluraporfiryny z metalami przejściowymi.

1. E. Pacholska, L. Latos-Grażyński, Z. Ciunik, *Chem. Eur. J.* **2002**, 5403
2. L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, P. J. Chmielewski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 2252
3. G. Vetter, rozprawa doktorska, Uniwersytet Wrocławski **2023**
4. E. Pacholska-Dudziak, G. Vetter, A. Góratowska, A. Białońska, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2020**, 16011
5. E. Pacholska-Dudziak, M. Szczepaniak, A. Książek, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 8898
6. G. Vetter, A. Białońska, P. Krzyszowska, S. Koniarz, E. Pacholska-Dudziak, *Chem. Eur. J.* **2022**

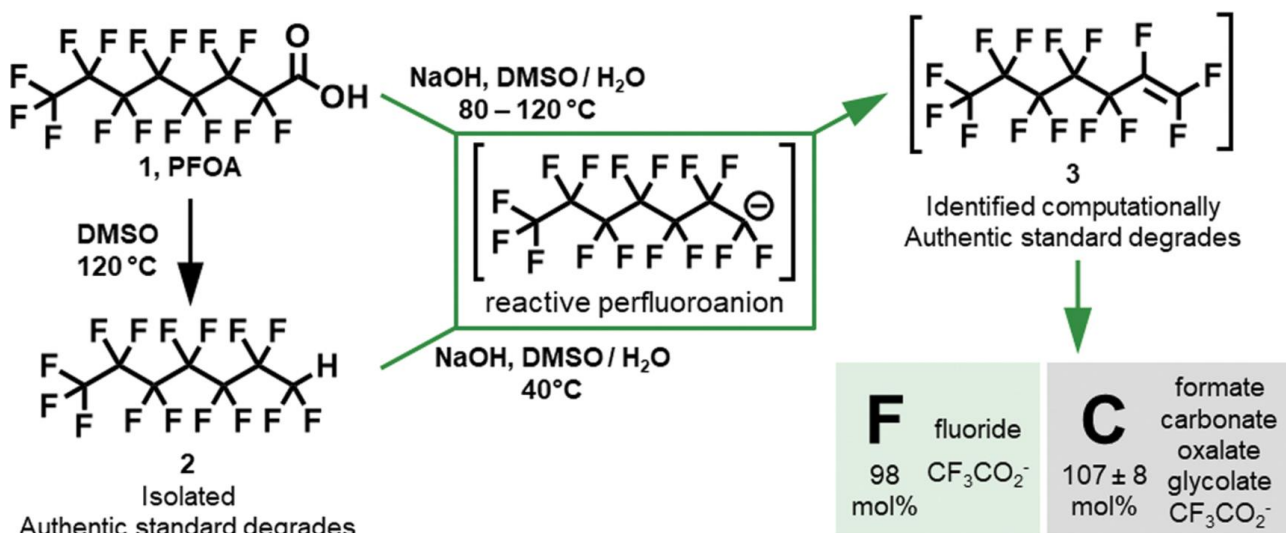
Czym są „wieczne chemikalia” i jak sprawić, by przestały być wieczne?

Jagoda Kryza

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska.

279243@student.pwr.edu.pl

Wieczne chemikalia, czyli związki perfluoroalkilowe oraz polifluoroalkilowe, określane skrótowo jako PFAS, to obszerna rodzina związków charakteryzująca się posiadaniem bardzo trwałego wiązania węgiel-fluor. Mają negatywny wpływ na środowisko oraz zdrowie człowieka, w związku z czym konieczne jest szukanie alternatyw i sposobów, by te związki rozłożyć, a oto niektóre z metod. By usunąć kwasy perfluorooctanowe (PFCA) i perfluorosiarczanowe (PFSA) stosowane są siarczyny naświetlane falami ultrafioletu z dodatkiem jonów jodkowych jako katalizatora. Wydajność tej metody wyniosła ponad 99,7% dla większości przebadanych PFCA i PFSA oraz ponad 90% ogólnie dla PFAS [1]. Inną metodą, w którą można dokonać defluorynacji PFCA jest całkowita degradacja za pomocą wodorotlenku sodu. Dekarboksylacja PFCA w polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych prowadziła do powstania reaktywnych pośrednich jonów perfluoroalkilowych, które ulegały rozkładowi do jonów fluorkowych (w zakresie od 78 do ~100%) w ciągu 24 godzin [2].



Rys. 1. Schemat szlaków degradacji kwasu perfluorooctanowego z zastosowaniem wodorotlenku sodu [2].

By doprowadzić do rozkładu kwasu perfluorooctanowego (PFOA) w fazie wodnej można zastosować metodę fotoredukcyjną z zastosowaniem jodku potasu jako substancji pośredniczącej. Stosowane jest naświetlanie falą o długości 254 nm w temperaturze pokojowej i pH wynoszące 9 w warunkach beztlenowych co pozwala na uzyskanie 98% wydajności. Metoda ta była zastosowana w oczyszczalni ścieków z instalacji produkującej związki fluorku i udowodniono jej skuteczność [3]. PFOA, a także kwas perfluorononowy (PFNA), kwas perfluorobutanosulfonowy (PFBS) oraz kwas trifluorooctowy (TFA) można również zdefluorynować w temperaturze pokojowej za pomocą dyspersji sodu prowadzącej do powstania fluorku sodu otrzymując skuteczność sięgającą do 97% [4].

1. Z. Liu, Z. Chen, J. Gao, Y. Yu, Y. Men, C. Gu, J. Liu, Environ. Sci. Technol. 2022, 56, 3699–3709
2. B. Trang, Y. Li, X. Xue, M. Ateia, K. N. Houk, W. R. Dichtel, Science, 2022, 377, 6608, 839-845
3. Y. Qu, C. Zhang, F. Li, J. Chen, Q. Zhou, Water Research, 2010, 44, 2939-2947
4. T. Araki, H. Ota, Y. Murata, Y. Sumii, J. Hamaura, H. Adachi, T. Kagawa, H. Hori, J. Escorihuela, N. Shibata, Nature Communications, 2025, 16, 6526

Untargeted Metabolomics and Lipidomics Reveal Genotype-Specific Metabolic Reprogramming in MTARC1 and MTARC2 Knockout Mice

¹Patryk Kuropka, ²Monika Dzielak, ²Kazimiera Pyśniak, ²Katarzyna Unrug-Bielawska,
²Anita Tyl-Bielicka, ²Michał Mikula, ¹Piotr Młynarz

¹Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wrocław;

²Narodowy Instytut Onkologii im. Marii Skłodowskiej-Curie - Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa

patryk.kuropka@pwr.edu.pl

The development of fatty liver disease, including its inflammatory form (steatohepatitis), is tightly linked to hepatic lipid metabolism and mitochondrial redox balance. Recent studies have identified two mitochondrial outer-membrane enzymes MTARC1 and MTARC2 as modulators of liver disease risk, yet their specific metabolic roles remain poorly understood[1].

The emerging field of metabolomics applies advanced analytical chemistry to comprehensively characterise low-molecular-weight compounds in biological systems. In this study, we combined ¹H-NMR spectroscopy and liquid chromatography–mass spectrometry (LC-MS) to profile polar metabolites and lipid species in liver tissue from genetically modified mice lacking MTARC1 or MTARC2. Mice were studied under both standard and high-fat (GAN) diets to model disease progression.

Our results reveal that MTARC2 knockout activates long-chain β -oxidation and enhances mitochondrial redox buffering, while MTARC1 knockout disrupts phospholipid and bile-acid pathways. These distinct biochemical responses correlate with differences in histopathological severity, offering a molecular explanation for why MTARC2-deficient mice are largely resistant to steatosis and fibrosis.

This study highlights the power of chemical profiling at the systems level, linking enzyme function to whole-organ metabolic phenotypes. The applied workflow demonstrates how modern analytical chemistry can decode complex biological responses, offering new insights into mitochondrial biochemistry and lipid homeostasis.

Podziękowanie: This research was funded by the National Science Centre, Poland (NCN), project OPUS: “Rola zaburzeń metabolicznych modulowanych białkiem MTARC2 w raku jelita grubego”, grant no. 2022/45/B/NZ5/01474.

1. S. Rixen, J. Biol. Chem. 2019, 294, 17593–17602



Granice obserwacji: nowoczesne techniki mikroskopii w obrazowaniu żywych komórek

Amelia Maj, Olga Kaczmarczyk, Andrzej Żak

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny

282847@student.pwr.edu.pl

Analiza struktury materiałów biologicznych bazuje na wykorzystaniu komplementarnych metod mikroskopowych, przede wszystkim mikroskopii świetlnej oraz elektronowej. W przypadku obserwacji komórek przy niższych powiększeniach kluczowe znaczenie mają techniki oparte na mikroskopii optycznej i fluorescencyjnej, zwłaszcza mikroskopia konfokalna, które pozwalają śledzić przebieg procesów biologicznych w zróżnicowanych warunkach środowiskowych. Możliwości wizualizacji specyficznych struktur komórkowych rozszerza zastosowanie różnorodnych fluoroforów. Mimo wielu zalet, mikroskopia świetlna jest ograniczona przez limit dyfrakcyjny, który uniemożliwia analizę najmniejszych organelli. Do szczegółowego badania ultrastruktury, w tym organelli o wymiarach nanometrycznych, stosuje się zaawansowane techniki, takie jak transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), wymagająca preparatyki cienkich, odpowiednio utrwalonych skrawków. Utrwalanie zapewnia zachowanie struktury badanych elementów, niemniej oznacza, że obserwacja dotyczy wyłącznie stanu nieaktywnego biologicznie, a grubość próbek musi być ograniczona, by zapobiec obniżeniu jakości obrazu.

Alternatywne podejście, wykorzystujące (S)TEM (skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa), koncentruje się na zachowaniu uwodnienia próbek po utrwaleniu, dzięki czemu wybrane komponenty komórkowe pozostają lepiej zabezpieczone przed szkodliwym działaniem wiązki elektronowej, możliwa staje się także analiza z wysoką rozdzielczością oraz badanie pojedynczych białek w strukturze błon^[1]. Tego rodzaju metoda jednak nie pozwala prowadzić badań komórek w ich naturalnym, żywym stanie.

Najważniejszym problemem transmisyjnej mikroskopii elektronowej w badaniach biologicznych jest obrazowanie komórek żywych. Wynika to przede wszystkim z nietypowych warunków panujących w mikroskopie elektronowym, takich jak wysokopróżniowe środowisko oraz ekspozycja próbek na promieniowanie elektronowe, prowadzące do radiolizy i generowania rodników, co finalnie przekłada się na degradację morfologii oraz śmierć komórek.

Przedmiotem niniejszej prezentacji jest przegląd nowoczesnych rozwiązań umożliwiających obrazowanie komórek w stanie żywym, omówienie wyzwań technologicznych związanych z przygotowaniem i analizą próbek ciekłych oraz przedstawienie aktualnych metod weryfikacji żywotności komórek^[2].

1. O. Kaczmarczyk, D. Augustyniak, A. Żak, ACS Nano, 2025

2. I. N. Dahmke, A. Verch, J. Hermannsdörfer, D. B. Peckys; R. S. Weatherup, S. Hofmann, N. de Jonge, ACS Nano, 2017

Chemical recycling of polyamide 6 using heterometallic alkali metal – magnesium/zinc/calcium aryloxides

Karolina Matuszak, Rafał Petrus

Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology,
Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

Polyamide 6 (PA6) is an important thermoplastic polymer thriving as a household and engineering material. Due to the excellent chemical and thermal stability, the recycling of post-consumer PA6 is a great challenge. Mechanical recycling is a common way to recycle PA6, but it usually leads to degradation and deterioration of the properties of the recycled material. In contrast to mechanical recycling, chemical recycling, where the polymer chain is broken down to monomers, oligomers, or other low molecular weight derivatives, enables the recycling of plastics that are no longer suitable for mechanical recycling. Therefore, a growing interest is in developing and improving processes for closed-loop recycling of post-consumer PA6 waste. In this study, a series of heterometallic aryloxides: $[\text{Ca}_2\text{Li}_2(\text{sal-Me})_6(\text{THF})_2]$ (**1**), $[\text{Ca}_2\text{Na}_2(\text{sal-Me})_6(\text{MeOH})_4]$ (**2**), $[\text{Ca}_2\text{K}_2(\text{sal-Me})_6(\text{MeOH})_4]$ (**3**), $[\text{CaLi}_6(\text{sal-Me})_8]$ (**4**), $[\text{Ca}_3\text{Na}_4(\text{sal-Et})_{10}(\text{Hsal-Et})_2]$ (**5**), $[\text{M}_2\text{M}'_2(\text{sal-Me})_6(\text{THF})_x]$ (for $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ and $\text{M}'^+ = \text{Li}^+$ (**6**), Na^+ (**7**), K^+ (**8**); for $\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$ and $\text{M}'^+ = \text{Li}^+$ (**9**), Na^+ (**10**), K^+ (**11**); and $x = 0, 2, 4$), and $[\text{Mg}_4\text{Na}_2(\text{sal-Me})_6(\text{sal})_2(\text{THF})_4]$ (**12**) (Hsal-Et = ethyl salicylate, Hsal-Me = methyl salicylate) was used as catalysts in the chemical recycling of polyamide waste (Fig. 1). Among the series of tested compounds, $[\text{CaLi}_6(\text{sal-Me})_8]$ (**6**) exhibited the highest activity in the chemical degradation of PA6.

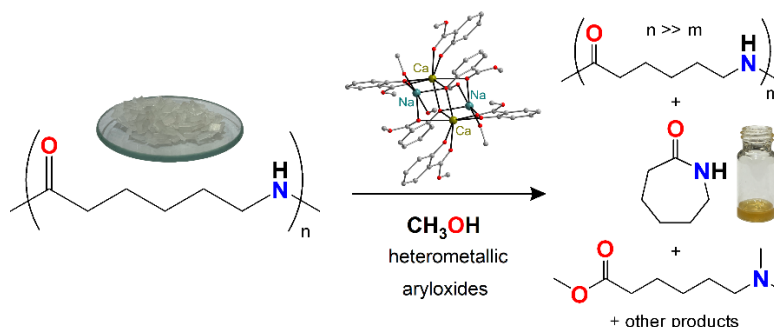


Fig. 1. Chemical recycling of polyamide 6.

1. P. P. X. Yap, Z. Yen, T. Salim, H. C. A. Lim, C. K. Chung and Y. M. Lam, *Polym. Degrad. Stab.*, 2024, **225**, 110773.
2. A.-J. Minor, R. Goldhahn, L. Rihko-Struckmann and K. Sundmacher, *J. Chem. Eng.*, 2023, **474**, 145333.
3. R. Petrus, K. Matuszak, A. Kowaliński, T. Lis, *Inorg. Chem. Front.*, 2025, 10.1039/D5QI00994D.

Czujniki chemiczne do oznaczania kortyzolu w ślinieAmelia Pogorzala, Joanna Kozak

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

amelia.pogorzala@student.uj.edu.pl

S13
P22
F04

Kortyzol nazywany jest „hormonem stresu”, gdyż stres wpływa znacząco na podwyższenie stężenia tego związku we krwi. Nieprawidłowy poziom kortyzolu – zarówno niedobór, jak i nadmiar – stanowi jedną z istotnych przyczyn występowania wielu poważnych chorób, zarówno somatycznych (choroba Addisona, zespół Cushinga), jak i psychicznych. Wysoki poziom kortyzolu związany jest z m.in. z depresją, lękami, zaburzeniami snu, czy osłabieniem funkcji poznawczych. Dlatego monitorowanie jego stężenia, szczególnie za pomocą szybkich i nieinwazyjnych metod ma istotne znaczenie kliniczne.

W diagnostyce klinicznej kortyzol zazwyczaj oznacza się w surowicy krwi stosując znormalizowane metody bazujące na wykorzystaniu testów immunoenzymatycznych lub wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas. Niewątpliwie oprócz zalet analitycznych, do ograniczeń tych metod można zaliczyć konieczność wizyty w placówce medycznej, inwazyjny sposób pobrania próbki, odstępy czasowe badań oraz możliwy stres u pacjenta mogący wpłynąć na podniesienie poziomu kortyzolu we krwi. W związku z tym obserwuje się zainteresowanie opracowaniem nowych, dostępnych także dla pacjentów, narzędzi bazujących na wykorzystaniu łatwych do pobrania, materiałów alternatywnych, takich jak np. ślina, dzięki którym pacjent mógłby monitorować poziom kortyzolu całodobowo i samodzielnie. Badania z 2010 roku wykazały wysoką korelację ($r = 0,731-0,932$) [1] pomiędzy stężeniem wolnego kortyzolu w ślinie i w surowicy krwi, co czyni ślinę atrakcyjnym materiałem do zastosowań diagnostycznych z wykorzystaniem dostępnych dla pacjenta czujników chemicznych.

Na przestrzeni ostatnich lat opracowano wiele nowych metod do oznaczania kortyzolu w ślinie. Wśród nich wyróżnić można m.in. metody spektrofotometryczne, chemiluminescencyjne, elektrochemiczne, a także chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas. W nowo opracowanych czujnikach chemicznych z możliwością użycia bezpośrednio przez pacjentów znalazły zastosowanie metody fotometryczne [2-5] i elektrochemiczne [6] z wykorzystaniem m.in. przeciwciał [3], aptamerów [4,6] i nanocząstek złota [3,4], a także smartfonu jako układu detekcyjnego [4,5].

W prezentacji przedstawiono przegląd kilku zaproponowanych w literaturze naukowej czujników do wykrywania lub oznaczania kortyzolu w ślinie. Przybliżono zasadę metody oznaczania kortyzolu z wykorzystaniem danego czujnika, sposób prowadzenia pomiaru, parametry analityczne metody oraz możliwości zastosowania czujnika ze zwróceniem uwagi na jego zalety i ograniczenia. Przedstawione narzędzia stwarzają szansę na wprowadzenie nowych, nieinwazyjnych metod oznaczania kortyzolu do praktyki klinicznej, co usprawni pracę lekarzy i poprawi komfort pacjentów.

Podziękowanie: Badania wykonano przy wsparciu finansowym Wydziału Chemii w ramach Programu Strategicznego Inicjatywa Doskonałości w Uniwersytecie Jagiellońskim.

1. C. Duplessis, D. Rascona, M. Cullum, E. Yeung, Milit. Med., 2010, 175, 340.
2. T. Ahmed, M.B. Powner, M. Quassem, P.A. Kyriacou, Sci, 2024, 6, 20.
3. A. Scarsi, D. Pedone, P.P. Pompa, Nanoscale Adv., 2023, 5, 329.
4. S. Dalilrad, D. Han, A.J. Steckl, ACS Omega, 2020, 5, 32890.
5. S. Choi, S. Kim, J. Yang, J. Lee, C. Joo, H. Jung, Sens. Bio-Sens. Research, 2014, 2, 8.
6. S.K. Pasha, A. Kaushik, A. Vasudev, S.A. Snipes, S. Bhansali, J. Electrochem. Soc., 2014, 161, B3077.

Ciecze perfluorowane jako alternatywne medium reakcyjne w stereoselektywnych reakcjach tworzenia wiązania węgiel-węgiel

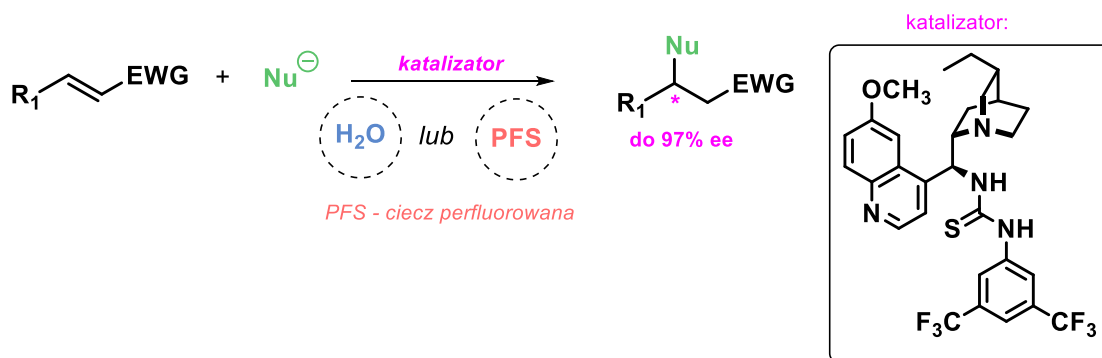
Zuzanna Radwan, Michał Błauciak, Rafał Kowalczyk

Katedra Chemii Bioorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Łukasiewicza 2, 50-370 Wrocław

265526@student.pwr.edu.pl

Nie tylko katalizatory, lecz także medium reakcyjne może znacząco wpływać na szybkość reakcji chemicznych, pełniąc aktywną rolę w ich przyspieszaniu poprzez efekty fizykochemiczne. Zarówno w reakcjach prowadzonych pod zwiększonym ciśnieniem, jak i w odpowiednio dobranych rozpuszczalnikach, molekuły reagujących związków ulegają kompresji, co może prowadzić do przyspieszenia reakcji. Efekt ten wynika m.in. ze wzrostu stężenia reagentów w fazie reakcyjnej, co wpływa na efektywniejszy kontakt reagentów. Podobieństwa między reakcjami prowadzonymi pod ciśnieniem a tymi realizowanymi w obecności określonych rozpuszczalników wskazują na istotny wpływ medium reakcyjnego na przebieg procesu.

Zastępowanie rozpuszczalników organicznych wodnymi roztworami soli w różnorodnych reakcjach organicznych jest podejściem znanym od wielu lat i dobrze udokumentowanym w literaturze¹. W naszych badaniach zastosowano innowacyjne podejście polegające na użyciu rozpuszczalników perfluorowanych jako alternatywy dla środowiska wodnego w reakcjach addycji Michaela.



Rys. 1. Addycje Michaela w niestandardowych warunkach

Ze względu na ograniczoną mieszalność cieczy perfluorowanych z większością związków organicznych oraz ich chemiczną obojętność², możliwe było wykorzystanie ich jako medium dyspersyjnego w celu zwiększenia stereoselektywności oraz skrócenia czasu trwania reakcji. Przeprowadzenie analogicznych procesów w środowisku wodnym umożliwiło porównanie obu podejść, które dodatkowo skonfrontowano z klasycznymi reakcjami prowadzonymi w rozpuszczalnikach organicznych.

1. M.C. Pirrung, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1312-1317.

2. G. Jenner, B. Gacem, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, 16, 265-270.

Influence of side chain stereochemistry on thermal properties of poly(oligourethane methacrylates)

Jan Rutkowski^a, Siyasanga Mbizana^b, Krzysztof Zwoliński^b, Joanna Pietrasik^a, Róża Szweda^b

*a) Institute of Dye and Polymer Technology, Lodz University of Technology,
Stefanowskiego 16, 90-537, Łódź, Poland*

*b) Programmable Polymer Centre, Centre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University,
Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań, Poland*

Thermal properties of a polymer such as thermal stability, glass transition temperature (for amorphous polymers) or melting point (for semi-crystalline species) are influenced by many factors, such as intermolecular forces, presence of pendant groups, main chain stiffness, and cross-linking between chains. Pendant groups are specifically interesting, because their chemical composition, length and stereochemistry all have an impact on the ultimate material's properties¹. This study explores the influence of oligourethane pendant groups of varying lengths (from one to four units) and different stereochemistries on thermal properties of polymerized oligourethane methacrylates. The monomers were obtained by one-pot synthesis² and subsequently polymerized through free radical polymerization and reversible deactivation radical polymerizations – atom transfer radical polymerization (ATRP)³ and reversible addition fragmentation chain transfer polymerization (RAFT).

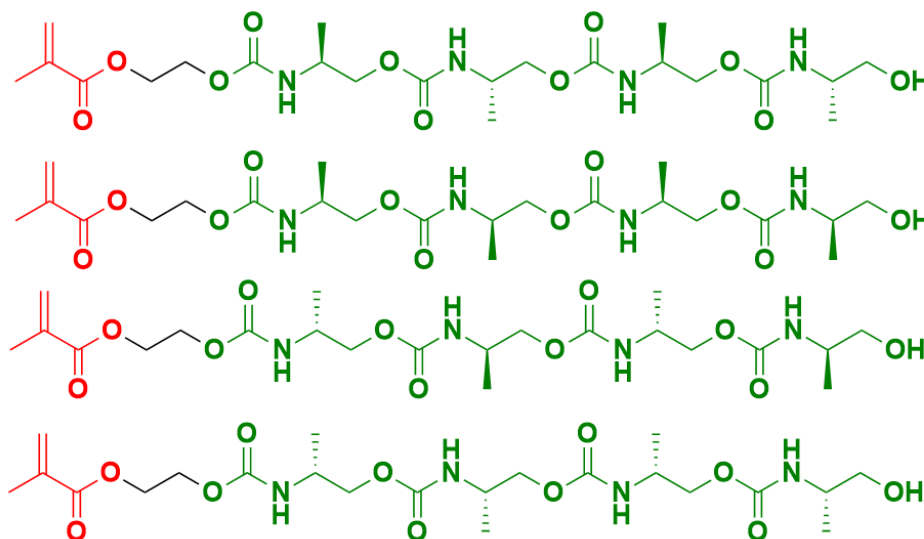


Fig. 1. Different possible stereochemical configurations of four-unit oligourethane pendant group (in green) in investigated polymers

Thermal properties of obtained polymer samples were investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The values for glass transition temperature, melting temperature and heat capacity were all determined and thermal stability was examined to elucidate the effect of side chains on material properties.

This study was conducted as a part of a project funded by the National Science Center (NCN), Poland (UMO-2021/43/I/ST4/01294)

1. R. Szweda, Prog Polym Sci 2023, 145, 101737

2. P. Cwynar, P. Pasikowski, R. Szweda Eur Polym J, 2023, 182, 111706

3. H-i. Lee, J. Pietrasik, S. S. Sheiko K. Matyjaszewski, Prog Polym Sci 2010, 35, 24-44

Zastosowanie Funkcjonalizowanych Poliolefin Jako Zaawansowanych Kompatybilizatorów Lepiszczy Gumowo-Asfaltowych

Stojecki J.,^{1,2} Malus M.,¹ Szot W., Alhazmi A. A.,³ Mansour H.,³ AlSayegh M.,⁴ Aleisa R.,⁴ Soliman M.,² Bouyahyi M.,² Duchateau R.,² Jasinska-Walc L.^{1,2}

¹Katedra Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska;

²SABIC Technology & Innovation, STC Geleen, Urmonderbaan 22, 6167 RD Geleen, Holandia,

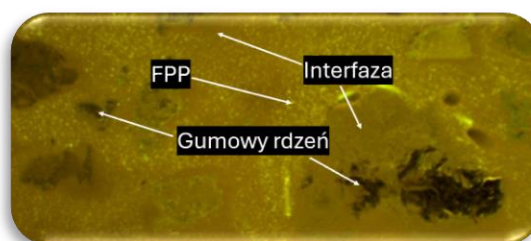
³Centrum Badań nad Drogami i Przyspieszonych Testów Nawierzchni, Państwowy Zarząd Dróg, Ibrahim Al Burhan, Al Janadriyyah, Rijad 13615, Królestwo Arabii Saudyjskiej

⁴Saudi Aramco, Centrum Badań i Rozwoju, Dhahran 31311, Królestwo Arabii Saudyjskiej

Jakub.Stojecki@pg.edu.pl

Dodatek proszku gumowego z recyklingu opon (CR, Crumb Rubber) do lepiszcza asfaltowego poprawia jego właściwości funkcjonalne i stanowi atrakcyjną technoeconomiczną alternatywę dla powszechnie stosowanych modyfikatorów, takich jak kopolimery Styren-Butadien-Styren. Niemniej jednak, zastosowanie wyższych zawartości CR wiąże się z trudnościami technologicznymi m.in. wysoka lepkość, segregacja fazowa czy niedostateczna ciągliwość materiału wpływające negatywnie na właściwości niskotemperaturowe nawierzchni drogowej. Problemy te można ograniczyć przez zastosowanie kompatybilizatora modyfikującego polarność mieszanki polimero-asfaltowej.

W zaprezentowanych badaniach skupiono uwagę na czynniki wpływające na wzajemne oddziaływania pomiędzy składnikami hydrydowej kompozycji asfaltowej oraz na określeniu stosowalności funkcjonalizowanych poliolefin opartych na izotaktycznym polipropylenie (FPP ang. Functionalized Polypropylene) jako efektywnego kompatybilizatora lepiszczy gumowo-asfaltowych o zwiększonej zawartości CR. Kompleksowy plan badawczy obejmował obrazowanie mikrostruktury (Rys. 1), badania chromatograficzne, a także analizę spektroskopową lepiszczy.



Rys. 1. Mikroskopia Fluorescencyjna asfaltu modyfikowanego CR oraz FPP.

Uzyskane wyniki pozwoliły na dogłębne zrozumienie mechanizmów odpowiedzialnych za stabilność i właściwości fizykochemiczne w hybrydowych kompozycjach gumowo-asfaltowych, kompatybilizowanych za pomocą FPP. Dodatkowo, wskazują one potencjalne kierunki optymalizacji składu kompozycji w zakresie zastosowania lepiszcza w różnych warunkach klimatycznych.

1. M. Malus, J. Bojda, M. Sienkiewicz, W. Szot, M. Bouyahyi, L. Yang, F. J. Navarro, M. AlSayegh, R. Daadoush, M. Soliman, R. Duchateau, L. Jasinska-Walc, J. Clean. Prod. 2024, 436, 140615.

2. R. Duchateau, L. Jasinska-Walc, M. Malus, Understanding the Interactions between Constituents of Hybrid Bitumen Systems Compatibilized by Functionalized Polyolefins, 2025 [Preprint], SSRN eLibrary 10.2139/ssrn.5240875

Analiza spektroskopowych właściwości nowych aminowych fotoinicjatorów rodnikowych o absorpcji w zakresie światła widzialnego oraz charakterystyka produktów ich fotolizy

Michał Sula¹, Filip Petko^{1,2}, Andrzej Świeży^{1,2}, Katarzyna Starzak¹, Joanna Ortyl^{1,2,3}

¹*Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej,
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków*

²*Photo HiTech Sp. Z o. o., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków*

³*Photo4Chem Sp. Z o. o., ul. Lea 114, 30-348 Kraków.*

michal.sula@student.pk.edu.pl

Dynamiczny rozwój technologii utwardzania materiałów polimerowych metodą fotopolimeryzacji rodnikowej przyczynił się do wzrostu zainteresowania inicjatorami, które mogą być aktywowane w zakresie światła widzialnego. W szczególności istotne znaczenie zyskują one w zastosowaniach produkcji addytywnej, takich jak druk 3D, gdzie powszechnie stosuje się źródła światła emitujące w zakresie widzialnym. Klasyczne fotoinicjatory UV, mimo swojej skuteczności, wykazują ograniczoną głębokość penetracji promieniowania oraz niską efektywność konwersji energii eklektycznej na fotony. Dodatkowo ich stosowanie wiąże się z obawami dotyczącymi bezpieczeństwa użytkowania i wpływu na środowisko. Obecnie stosowane w przemyśle inicjatory na bazie acylowanych tlenków fosfin, takie jak TPO, choć skuteczne, wykazują właściwości reprotoksykacyjne, co skutkuje ograniczeniami regulacyjnymi dotyczącymi ich dalszego stosowania. [1]

Alternatywą są nowe aminowe fotoinicjatory rodnikowe, będące pochodnymi 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenonu (DMPP), które interesującą charakterystykę spektroskopową w zakresie światła widzialnego. Materiały polimerowe uzyskiwane przy ich udziale wykazują fluorescencję w zakresie światła niebieskiego. Spowodowane jest to fluorescencyjnymi produktami fotolizy tych inicjatorów. Właściwości te mogą czynić z produktów fotorozpadu fotoinicjatorów z rodziny DMPP potencjalne fotowytłaczacze.

Celem niniejszej pracy jest szczegółowa, porównawcza analiza właściwości spektroskopowych wybranych aminowych fotoinicjatorów absorbujących w świetle widzialnym oraz ich produktów fotorozpadu. Badania obejmowały identyfikację produktów rozpadu oraz określenie ich parametrów fotofizycznych i fotochemicznych. Szczególną uwagę poświęcono wpływowi produktów fotorozpadu na możliwość kontroli procesu polimeryzacji oraz ich potencjalnej roli jako absorberów światła w systemach fotopolimerowych.

Podziękowanie: Badania były finansowane w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki z programu PRELUDIUM 21 nr umowy projektowej 2022/45/N/ST5/03665.

1. A. Świeży, F. Petko D. Krok-Janiszewska, P. Szymaszek, M. Galek, J. Ortyl, *Adv. Mater. Technol.* **2025**, 10, 2402139



Synteza oraz spektroskopowa i kinetyczna charakterystyka nowych dwuskładnikowych systemów fotoinicjujących wykorzystywanych w druku 3D w technologii VPP

Michał Sula¹, Filip Petko^{1,2}, Andrzej Świeży^{1,2}, Agnieszka Sysło¹, Myong Joon Oh¹,
Patrik Szymaszek¹, Małgorzata Kowalewska¹, Joanna Ortyl^{1,2,3}

*1*Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej,
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

*2*Photo HiTech Sp. Z o. o., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków

*3*Photo4Chem Sp. Z o. o., ul. Lea 114, 30-348 Kraków.

michal.sula@student.pk.edu.pl

Rozwój technologii addytywnych, zwłaszcza w technice VPP (Vat PhotoPolymerization), wymaga coraz bardziej zaawansowanych systemów fotoinicjujących, umożliwiających precyzyjne i szybkie utwardzanie materiałów w warunkach przemysłowych i badawczych. W niniejszych badaniach przedstawiamy syntezę i kompleksową analizę właściwości spektroskopowych oraz kinetycznych nowych dwuskładnikowych układów fotoinicjujących, opartych na innowacyjnych fotosensybilizatorach dedykowanych do soli diaryljodoniowych. W badaniach skupiono się na modyfikacji struktur nowych fotosensybilizatorów aby zoptymalizować ich absorpcję w zakresie światła widzialnego oraz zwiększyć efektywność procesu fotoinicjacji. Spektroskopia UV-Vis, fluorescencja oraz pomiary kinetyczne ujawniły mechanizmy fotoaktywacji tych dwuskładnikowych układów. Wyniki wykazują, że układy dwuskładnikowe oparte na solach jodoniowych charakteryzują się wysoką skutecznością w inicjowaniu procesu polimeryzacji, a ich właściwości kinetyczne mogą być precyzyjnie dostosowywane poprzez modyfikację parametrów struktur nowych fotosensybilizatorów.

Opracowane systemy wykazują potencjał do zastosowania w precyzyjnym tworzeniu wysokorozdzielczych struktur 3D, zapewniając wysoką jakość utwardzonych warstw i złożonych elementów. Wyniki tych badań mogą przyczynić się do rozwoju nowoczesnych układów fotoinicjujących, które zwiększą wydajność oraz rozdzielczość technologii druku 3D w zastosowaniach przemysłowych i naukowych.

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach konkursu nr 2024/ABM/03/KPO/ nr projektu KPOD.07.07-IW.07-0125/24 pt.: "Luminescencyjne teranostyczne związki o działaniu przeciwnowotworowym, czyli połączenie terapii fotodynamicznej i diagnostyki poprzez obrazowanie w jednej cząsteczce oraz opracowanie drukowanych 3D miejscowych systemów mikroigłowych celem zapewnienia precyzyjnej zindywidualizowanej terapii onkologicznej" z Krajowego Planu Odbudowy i Zwiększania Odporności, będącego elementem Inwestycji D3.1.1 Kompleksowy rozwój badań w zakresie nauk medycznych i nauk o zdrowiu, projekt finansowany ze środków Agencji Badań Medycznych.

1. A. Świeży, F. Petko D. Krok-Janiszewska, P. Szymaszek, M. Galek, J. Ortyl, *Adv. Mater. Technol.* **2025**, 10, 2402139



Modyfikacja powierzchni elektrod związkami molibdenu w celu poprawy wydajności elektrolizy wody

Michał Szymankiewicz, Łukasz Gawel

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Korozji i Elektrochemii

s189079@student.pg.edu.pl

Obecnie produkcja wodoru jest zdominowana przez procesy wykorzystujące paliwa kopalne, takie jak reforming parowy metanu czy gazyfikacja węgla. Są to metody prowadzące do emisji znacznych ilości dwutlenku węgla, co przyczynia się do nasilania efektu cieplarnianego [1]. Alternatywą jest elektroliza wody, umożliwiająca otrzymywanie wodoru i tlenu z wykorzystaniem energii elektrycznej, bez bezpośredniej emisji gazów cieplarnianych. Jednak sprawność systemów elektrolitycznych zazwyczaj wynosi jedynie 60–65% [2], co sprawia, że poszukiwanie sposobów zwiększenia efektywności tego procesu staje się konieczne dla jego uzasadnienia ekonomicznego. Jednym z kluczowych wyzwań jest opracowanie elektrod charakteryzujących się wysoką aktywnością katalityczną, niskim nad napięciem oraz długą trwałością, przy jednoczesnym zachowaniu opłacalności ekonomicznej i możliwości wdrożenia na skalę przemysłową. Związki molibdenu wykazują obiecujące właściwości elektrochemiczne oraz stabilność w szerokim zakresie warunków, co czyni je interesującą alternatywą dla kosztownych metali szlachetnych tradycyjnie stosowanych jako katalizatory [3]. Badania nad ich zastosowaniem w modyfikacji powierzchni elektrod mogą przyczynić się do rozwoju bardziej wydajnych i trwałych układów elektrolitycznych, wspierających transformację w kierunku zrównoważonej gospodarki wodorowej.

Celem niniejszej pracy jest zwiększenie aktywności elektrokatalitycznej oraz trwałości elektrod stosowanych w procesie rozkładu wody. Molibden zostanie naniesiony na podłoża metaliczne przy użyciu metod chemicznych i elektrochemicznych. Analiza strukturalna i morfologiczna pozwoli potwierdzić obecność nanostrukturalnych warstw na powierzchni elektrod, natomiast testy elektrochemiczne – takie jak elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) oraz woltamperometria liniowo-skanowana (LSV) – umożliwią ocenę parametrów pracy. Oczekuje się obniżenia nad napięcia oraz zwiększenia gęstości prądu przy określonych potencjałach. Uzyskane wyniki mogą potwierdzić, że związki molibdenu stanowią obiecujący kierunek w zwiększaniu efektywności i trwałości elektrod stosowanych w elektrolizie wody.

1. A. Vedrtam et al., Eng 2025, 6(4), 81; <https://doi.org/10.3390/eng6040081>
2. A. Franco, C. Giovannini, Sustainability 2023, 15(24), 16917; <https://doi.org/10.3390/su152416917>
3. X. Zhang et al., Applied Catalysis B: Environmental 2019, 249, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.058>

Wpływ impregnacji metalem biomasy miskanta olbrzymiego przed i po pirolizie pod kątem zastosowania w procesie rozkładu wody

Agnieszka Ślimak, Piotr Rutkowski

Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych,
Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Polska

agnieszka.slimak@pwr.edu.pl

Liczba problemów związanych z użytkowaniem paliw kopalnych nieustannie wzrasta, a wraz z nią zapotrzebowanie na zrównoważone technologie konwersji wodoru. Do obiecujących alternatywnych rozwiązań zalicza się stosowanie ogniw paliwowych, baterii metalowo-powietrznych czy procesu elektrolizy wody. Jednakże, ich szerokie zastosowanie jest ograniczane przez brak wydajnych i opłacalnych elektrokatalizatorów, zdolnych do pokonania barier reakcji wydzielania wodoru (HER) oraz reakcji wydzielania tlenu (OER) w środowisku alkalicznym [1]. Biomasa roślinna stanowi odnawialne i tanie źródło do produkcji materiałów węglowych o wysokiej porowatości i dużej powierzchni właściwej. Właściwości te sprawiają, że tego typu biowęgle potencjalnie mogą zostać wykorzystane jako elektrokatalizatory lub komponenty elektrod w procesach elektrochemicznych, takich jak rozdział wody, magazynowanie energii czy oczyszczanie środowiska [2]. Biowęgiel pozyskiwany z miskanta olbrzymiego (*Miscanthus giganteus*) może stanowić doskonałe narzędzie do otrzymywania odnawialnego, niskokosztowego materiału węglowego o regularnej porowatości i wysokiej wydajności jako elektrokatalizator [3]. W niniejszej pracy zbadano wpływ impregnacji metalami przejściowymi (Co, Fe, Mn, Ni) oraz kolejności syntezy (przed i po pirolizie) na efektywność rozdzielania wody (ang. water splitting) przy użyciu biowęgla miskanta olbrzymiego w procesach HER i OER.



Rys. 1. Schemat przedstawiający etapy produkcji biowęgla z biomasy miskanta olbrzymiego.

Spośród wszystkich próbek, najlepszą aktywność w reakcji wydzielania wodoru wykazały próbki impregnowane niklem i kobaltem po pirolizie oraz impregnowane żelazem przed pirolizą. Z kolei w przypadku reakcji wydzielania tlenu, najwyższą aktywność miała próbka impregnowana kobaltem i niklem po pirolizie. Wyniki te pokazują, że ścieżka syntezy ma kluczowe znaczenie dla specjacji metalu i umożliwia dostosowanie właściwości elektrokatalitycznych materiału węglowego. Uzyskane dane potwierdzają, że biowęgiel otrzymany z miskanta olbrzymiego może stanowić potencjalne rozwiązanie do konstruowania efektywnych elektrod stosowanych w procesach rozkładu wody.

1. S. M. Hashmi et al., Front. Energy Res. 2025, 12
2. K. M. Maliutina et al., Front. Environ. Eng. 2023, 2
3. J. Mokrzycki et al., Biomass and Bioenergy 2022, 164

Substancje humusowe i związki fosforoorganiczne jako potencjalne chelatory nawozowe: porównanie efektywności kompleksowania mikroelementów

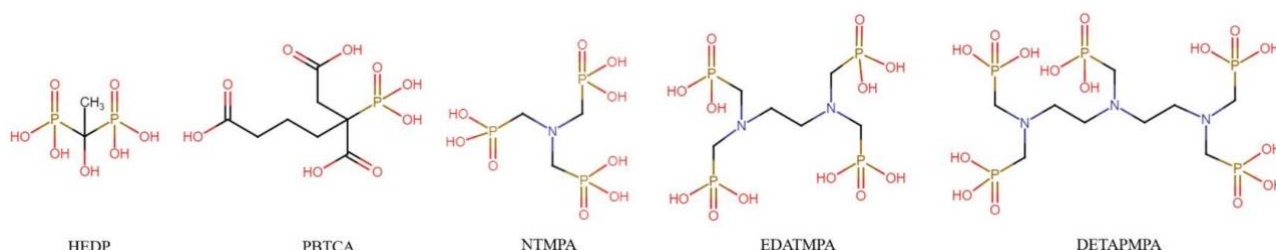
Magdalena Tymoszewicz-Gaida, Ewelina Klem-Marciniak,
Tomasz Olszewski, Marta Huculak-Mączka

Politechnika Wrocławska, wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

magdalena.tymoszewicz-gaida@pwr.edu.pl

Współcześnie w nawożeniu mikroelementowym powszechnie stosowane są chelatory należące do grupy związków aminopolikarboksylowych (APCA) m.in. EDTA, DTPA, EDDHA. Mimo iż chelatory te skutecznie zwiększają dostępność składników pokarmowych dla roślin, ich główną wadą jest ograniczona biodegradowalność, która sprzyja akumulacji tych związków w środowisku i może prowadzić do poważnych zagrożeń ekologicznych. Poszukiwane są więc alternatywne ligandy, które będą jednocześnie równie efektywne w kompleksowaniu jonów mikroelementowych i bardziej przyjazne środowisku [1,2].

Związki fosforoorganiczne, zawierające w swojej strukturze grupy fosfonowe o wysokiej zdolności do kompleksowania jonów metali, mogą stanowić obiecującą alternatywę dla konwencjonalnych chelatorów APCA. Choć od dawna znajdują zastosowanie w przemyśle, m.in. w procesach uzdatniania wody i w produkcji detergentów, ich potencjał wykorzystania w rolnictwie pozostaje wciąż niewystarczająco poznany. Dotychczasowe obserwacje sugerują jednak, że mogą okazać się one skutecznym i zrównoważonym rozwiązaniem w nawożeniu mikroelementowym [3,4].



Rys. 1. Najczęściej stosowane w przemyśle chelatory fosforoorganiczne.

Kolejną alternatywą dla chelatorów aminopolikarboksylowych mogą okazać się substancje humusowe – naturalne produkty powstające w procesie humifikacji materii organicznej w glebie. Ich złożona, heterogeniczna struktura zawiera liczne grupy funkcyjne (karboksylowe, hydroksylowe, fenolowe), które umożliwiają tworzenie kompleksów z jonami metali. Dzięki temu substancje humusowe mogą pełnić rolę naturalnych chelatorów nawozowych, zwiększających biodostępność mikroelementów przy jednoczesnym wspieraniu poprawy żyzności gleby i jej zdolności sorpcyjnych [5,6].

Celem pracy jest porównanie efektywności kompleksowania jonów mikroelementowych przez substancje humusowe i związki fosforoorganiczne w kontekście ich potencjalnego zastosowania jako alternatywnych, bardziej zrównoważonych chelatorów nawozowych.

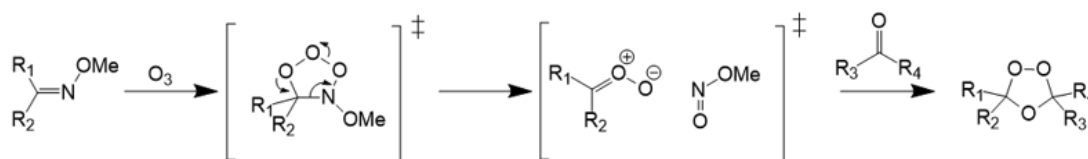
1. I. S. S. Pinto, I. F. F. Neto, H. M. V. M. Soares, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014, 21, 11893
2. H. Bucheli-Witschel, T. Egli, *FEMS Microbiol. Rev.* 2001, 25, 69.
3. B. Nowack, *Water Res.* 2003, 37, 2533
4. T. P. Knepper, *Trends Anal. Chem.* 2003, 22, 708
5. L. Zanin, M. R. Silva, A. R. Oliveira, *J. Agric. Food Chem.* 2019, 67, 12345
6. F. J. Stevenson, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1994.

Synteza ozonków adamantanowych jako platforma do projektowania koniugatów bioaktywnych

Hubert Westerlich

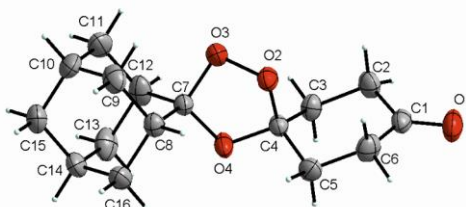
hubwes@st.amu.edu.pl

Celem projektu była synteza związków adamantanowych zawierających układ 1,2,4-trioksolanu z wykorzystaniem reakcji koozonolizy Griesbauma. Kluczowym etapem było wytworzenie O-metylowanego oksymu adamantanowego, który reagował z cykloheksano-1,4-dionem w obecności ozonu. Reakcja ta prowadziła do powstania nietypowego 1,2,4-trioksolanu – pięcioczłonowego pierścienia z ugrupowaniem nadtlenkowym, wykazującym obiecujące właściwości w, między innymi, terapiach przeciwnowotworowych.



Rys. 1. Schemat koozonolizy Griesbauma.

Powstały keton trioksolanowy został następnie poddany aminowaniu redukcyjnemu oraz redukcji do alkoholu, umożliwiając uzyskanie gamy pochodnych do dalszych reakcji. Otrzymane związki są platformami sprzęgającymi do dalszych modyfikacji z udziałem biologicznie aktywnych cząsteczek, takich jak monenzyna i salinomycyna.



Rys. 2. Struktura ketonu trioksolanowego.

Pragnę wyrazić serdeczne podziękowania prof. dr. hab. Adamowi Huczyńskiemu za nieocenione wsparcie i merytoryczną pomoc w realizacji projektu.

1. Dong Y, Chollet J, Matile H, Charman SA, Chiu FC, Charman WN, et al. Spiro and dispiro-1,2,4-trioxolanes as antimalarial peroxides: charting a workable structure-activity relationship using simple prototypes. *J Med Chem.* 2005;48(15):4953-61.
2. Kumar N, Sharma M, Rawat DS. Medicinal chemistry perspectives of trioxanes and tetraoxanes. *Curr Med Chem.* 2011;18(25):3889-928.
3. Efferth T. Mechanistic perspectives for 1,2,4-trioxanes in anti-cancer therapy. *Drug Resist Updat.* 2005;8(2):85-97.
4. Tang Y, Dong Y, Vennerstrom JL. Synthetic peroxides as antimalarials. *Med Res Rev.* 2004;24(4):425-48.
5. Adam Huczyński, Jan Janczak, Michał Antoszczak, Joanna Wietrzyk, Ewa Maj, Bogumil Brzezinski, Antiproliferative activity of salinomycin and its derivatives, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, Volume 22, Issue 23, 2012, Pages 7146-7150, ISSN 0960-894X.

Zastosowanie nanocząstek złota w kryminalistyceZuzanna Worek**S13
P32***Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

Nanocząstki złota charakteryzują się ogromnym potencjałem. Dzięki swoim unikalnym właściwościom fizykochemicznym, biokompatybilności oraz możliwości stosunkowo łatwej modyfikacji oferują szerokie spektrum zastosowań. W kryminalistyce są stosowane m.in. do ujawniania odcisków palców, analizy pozostałości po wystrzale z broni palnej czy też identyfikacji narkotyków¹. Rozwijając przykład badań daktyloskopijnych można łatwo zauważyć, że wciąż potrzebne są udoskonalenia. Chociaż standardowe procedury opierające, takie jak wykorzystanie czarnych proszków są skuteczne w odkrywaniu odcisków palców, to mają znaczące ograniczenia. Nie sprawdzą się w przypadku trudnych powierzchni oraz identyfikacji związków egzo- i endogennych, z których składają się ślady. Wtedy zastosowanie mogą znaleźć metody wykorzystujące nanocząstki złota². Ważne jest jednak, aby wykorzystywane metody analityczne, były jak najmniej toksyczne i szkodliwe dla środowiska. Dlatego rozważa się biosyntezę nanocząstek złota. Wykorzystując organizmy żywe lub ich ekstrakty, takie jak rośliny, grzyby, mikroorganizmy otrzymujemy różnorodne nanocząstki (nanoklastry, o gwiazdzistych kształtach itp.), ograniczając zużycie drogich, toksycznych substratów oraz umożliwiając prowadzenie syntezy w łagodnych warunkach³. Przykładem takiego podejścia jest użycie ekstraktu liści *Canthium parviflorum*, który pełni rolę reduktora i stabilizatora, umożliwiając otrzymanie nanocząstek o kontrolowanej wielkości i strukturze krystalicznej⁴.

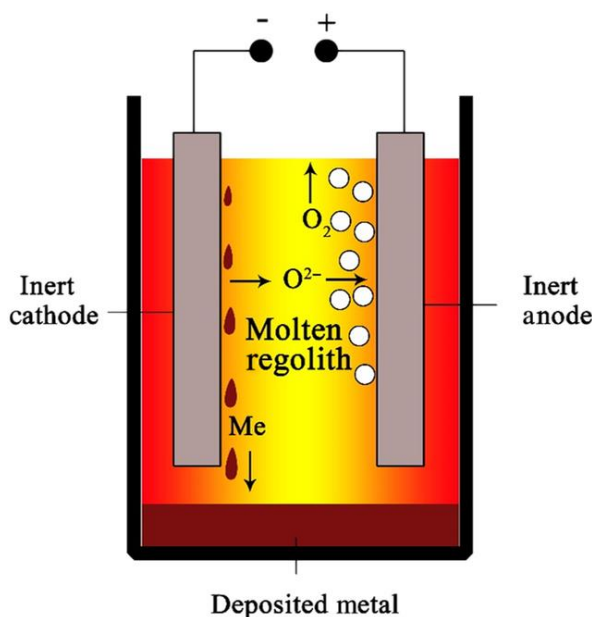
1. M. F. Ullah, Sens. Bio-Sens. Res., 2024, 45, 100674
2. G. Kolhatkar, Front. Chem., 2019, 7, 440
3. A. K. El-Deen, TrAC, 2025, 183, 118113
4. G. Kumar, Environ. Res., 2024, 258, 119471

Księżycowa metalurgia

Dominika Zygarlicka

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska. 283760@student.pwr.edu.pl.

Księżycowy regolit jest bogaty w związki chemiczne, z których można otrzymać zasoby ważne dla człowieka. W wyniku odpowiednich procesów możliwe jest otrzymanie z niego tlenu, wodoru czy stopów metali. Stopy te wytwarza się na drodze elektrolizy MRE (ang. Molten Regolith Electrolysis), która polega na przepuszczaniu prądu przez elektrody zanurzone w stopionym regolicie. Materiał powstały w taki sposób może służyć w przyszłości do budowy pierwszych kolonii na Księżycu.



Rys. 1. Reaktor do elektrolizy MRE

Podziękowanie: Chciałabym podziękować zespołowi Projektu Scorpio oraz Kołu Naukowemu Wydziału Chemicznego „Allin” za inspirowanie mnie do próbowania połączenia mojej pracy w obydwu kołach naukowych i tworzenia rzeczy na pograniczu kosmosu i chemii.

Rys. 1. Zhang, P. *et al.* (2023). Overview of the Lunar In Situ Resource Utilization Techniques for Future Lunar Missions. *Space: Science & Technology*. 3. 10.34133/space.0037.

Literatura:

1. Naser, M.Z. (2019) Extraterrestrial Construction Materials, *Progress in Materials Science*, 105, 100577
2. Shaw, M. *et al.* (2021) Mineral Processing and Metal Extraction on the Lunar Surface - Challenges and Opportunities, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 43(7), pp. 865–891
3. Grossman, K. *et al.* (2021). GaLORE (Gaseous Lunar Oxygen from Regolith Electrolysis): Technology Advances for a Cold-Walled Molten Regolith Electrolysis Reactor. 10.2514/6.2021-4019.
4. Jarrett, N. *et al.* (1980). Extraction of oxygen and metals from lunar ores. *Space Sol. Power Rev.*; (United States). 1:4