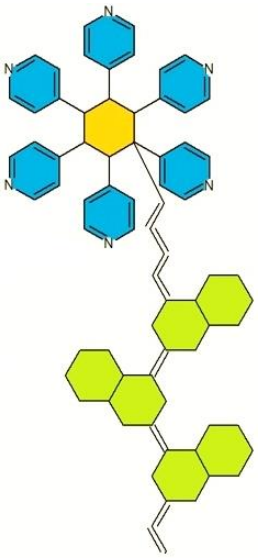
BioOrg

II Ogólnopolskie Sympozjum
Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów

02.12.2017

Wydział Technologii Chemicznej

Politechnika Poznańska



Materiały konferencyjne

Poznań 2017

ISBN 978-83-916087-5-3

REDAKCJA TECHNICZNA I SKŁAD

dr inż. Wojciech Smułek

KOREKTA

dr inż. Aleksandra Grząbka-Zasadzińska

dr inż. Jakub Zdarta

mgr inż. Amanda Pacholak

mgr inż. Agata Zdarta

mgr inż. Przemysław Aksamitowski

mgr inż. Robert Frankowski

RECENZENCI

dr hab. inż. Sławomir Borysiak

dr hab. inż. Filip Ciesielczyk

dr hab. Urszula Guzik

dr hab. Magdalena Łuczak

dr hab. inż. Ewa Kaczorek

dr hab. inż. Karolina Wieszczycka

dr hab. inż. Agnieszka Zgoła-Grześkowiak

Książka zawiera streszczenia komunikatów i posterów zaprezentowanych podczas *II Ogólnopolskiego Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów* 2 grudnia 2017 w Poznaniu. Streszczenia prac zakwalifikowanych do prezentacji podczas sympozjum opublikowano w wersji dostarczonej przez autorów.

Streszczenia zamieszczone w tej książce prosimy cytować jako: „BioOrg 2017 - II Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań. Materiały konferencyjne." Wydział Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, Poznań 2017, ISBN 978-83-916087-5-3

Egzemplarz bezpłatny.

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej

ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

Poznań 2017

Patronat honorowy

JM Rektor Politechniki Poznańskiej

prof. dr hab. inż. Tomasz ŁODYGOWSKI

Dziakan Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej

prof. PP dr hab. inż. Krzysztof ALEJSKI

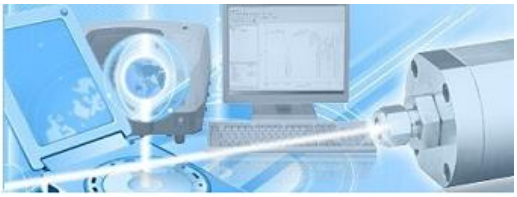
Przewodniczący Poznańskiego Oddziału Polskiego Towarzystwa Chemicznego

prof. dr hab. Robert PIETRZAK

Partnerzy

METTLER TOLEDO

MEDSON s.c.



DONSERV®

sartorius stedim biotech

BRUKER

MERCK

LECO®
Delivering The Right Results

KOMITET HONOROWY

prof. dr hab.inż.Tomasz Łodygowski	Jego Magnificencja Rektor Politechniki Poznańskiej
prof. PP dr hab. inż. Krzysztof Alejski	Dziekan Wydziału Technologii Chemicznej PP
prof. dr hab. Henryk Koroniak	Dziekan Wydziału Chemii UAM
prof. dr hab. Marek Figlerowicz	Dyrektor Instytutu Chemii Bioorganicznej PAN
prof. dr hab. Robert Pietrzak	Przewodniczący Poznańskiego Oddziału PTCh

KOMITET NAUKOWY

prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski - Przewodniczący	Politechnika Poznańska
prof. dr hab. inż. Ewa Andrzejewska	Politechnika Poznańska
prof. dr hab. inż. Włodzimierz Grajek	Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
prof. dr hab. Zbigniew Hubicki	Uniwersytet im. Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
prof. dr hab. inż. Jan Hupka	Politechnika Gdańska
prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak	Politechnika Poznańska
prof. dr hab. inż. Krystyna Prochaska	Politechnika Poznańska
prof. dr hab. inż. Adam Voelkel	Politechnika Poznańska
prof. dr hab. Anna Zdziennicka	Uniwersytet im. Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
prof. CBMiM PAN dr hab. Tadeusz Biela	Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi
prof. PŚ dr hab. inż. Anna Chrobok	Politechnika Śląska w Gliwicach
prof. UAM dr hab. Marcin Kwit	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
prof. UMP dr hab. n. farm. Przemysław Mikołajczak	Uniwersytet Medyczny w Poznaniu
prof. PP dr hab. inż. Piotr Oleśkowicz-Popiel	Politechnika Poznańska
dr hab. inż. Sławomir Borysiak	Politechnika Poznańska
dr hab. inż. Filip Ciesielczyk	Politechnika Poznańska
dr hab. Urszula Guzik	Uniwersytet Śląski w Katowicach
dr hab. inż. Ewa Kaczorek	Politechnika Poznańska
dr hab. Magdalena Łuczak	Instytut Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu
dr hab. inż. Katarzyna Materna	Politechnika Poznańska
dr hab. inż. Paweł Nawrotek	Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
dr hab. Agnieszka Waśkiewicz	Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
dr hab. inż. Karolina Wieszczycka	Politechnika Poznańska
dr hab. inż. Agnieszka Zgoła-Grześkowiak	Politechnika Poznańska

KOMITET ORGANIZACYJNY

dr hab. inż. Ewa Kaczorek – Przewodnicząca

dr hab. inż. Karolina Wieszczycka – Zastępca Przewodniczącej

dr inż. Wojciech Smułek – Sekretarz Komitetu Organizacyjnego

dr inż. Aleksandra Grząbka-Zasadzińska

mgr inż. Ewa Dziurla

mgr inż. Amanda Pacholak

mgr inż. Agata Zdarta

mgr inż. Przemysław Aksamitowski

mgr inż. Robert Frankowski

WYKŁAD SEKCYJNY

SUPRAMOLEKULARNE POLILAKTYDY. WPŁYW ARCHITEKTURY, GRUP KOŃCOWYCH I STEREOKOMPLEKSOWANIA NA WŁAŚCIWOŚCI POWSTAŁYCH MATERIAŁÓW

Tadeusz Biela*, Marek Brzeziński, Adam Michalski

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, Zakład Chemii Polimerów
Sienkiewicz 112, 90-363 Łódź
**e-mail: tadek@cbmm.lodz.pl*

Polilaktyd (PLA) to obecnie najważniejszych poliester alifatyczny ze względu na jego właściwości fizykochemiczne, biozgodność i biodegradowalność. Mimo „zielonych" właściwości (jest pozyskiwany ze źródeł odnawialnych i jest kompostowalny), ze względu na wciąż wysoką cenę, ma niewielkie szanse stać się polimerem masowym, zastępującym polimery ropo-pochodne. Mimo tych niesprzyjających warunków ekonomicznych, PLA budzi niesłabnące zainteresowanie wielu grup badawczych ze względu na potencjalne zastosowania biomedyczne. Dla tych zastosowań, nie cena, a użyteczność, odgrywa zasadniczą rolę, decydującą o ewentualnej produkcji. Nasze badania skupiają się na poprawie właściwości PLA poprzez modyfikację architektury, stereokompleksowanie oraz wykorzystanie innych niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych. Modyfikacja PLA poprzez wprowadzenie do łańcuchów polimeru grup końcowych zdolnych do odziaływań niekowalencyjnych i badanie wpływu takich modyfikacji na właściwości i morfologię tworzących się supramolekularnych materiałów PLA będzie tematem referatu.

Literatura:

[1] A. Michalski, T. Makowski, T. Biedron, M. Brzezinski, T. Biela (2016) *Controlling polylactide stereocomplex (sc-PLA) self-assembly: From microspheres to nanoparticles*, Polymer, 90, 242-248.
[2] M. Brzezinski, T. Biela (2015) *Supramolecular polylactides by the cooperative interaction of the end groups and stereocomplexation*, Macromolecules, 48, 2994-3004.

WYKŁAD SEKCYJNY

BIOMATERIAŁY JAKO SORBENTY JONÓW METALI CIĘŻKICH

Dorota Kołodyńska

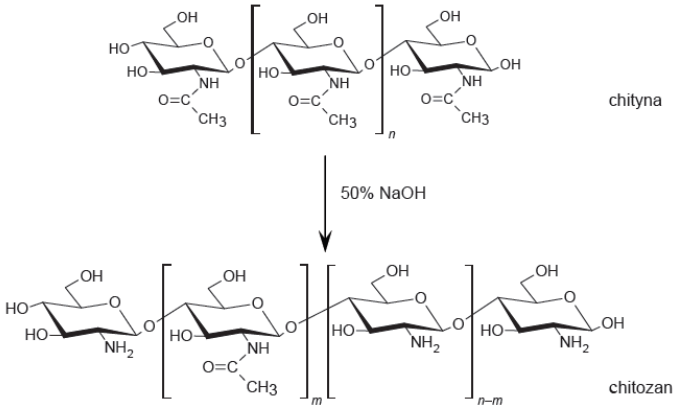
Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej,
Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin
** e-mail:d.kolodynska@poczta.umcs.lublin.pl*

Abstrakt: Za biomateriały uznaje się substancje inne niż leki albo kombinacje substancji syntetycznych lub naturalnych, które mogą być użyte w dowolnym czasie, a których zadaniem jest uzupełnianie lub zastąpienie tkanek narządu lub jego części w celu spełnienia ich funkcji [1]. Definicja ta nie obejmuje zagadnień związanych z ochroną środowiska, a przecież w obecnym czasie coraz częściej materiały te wykraczają poza ich pierwotne przeznaczenie. W pracy zostaną omówione przykłady zastosowań biomateriałów i ich kompozytów w aspekcie ochrony środowiska.

Pod względem chemicznym biomateriały są trójwymiarowymi, porowatymi i biokompatybilnymi związkami zwykle o charakterze polimerów, o określonych parametrach mechanicznych, chemicznych i funkcjonalnych. Ich różnorodność i coraz szersze możliwości zastosowań powodują, że plasują się one nie tylko w ścisłym centrum zainteresowania badań biomedycznych, ale i innych dziedzin nauki wkraczając w coraz szerszym stopniu m.in. w ochronę środowiska. Struktura biomateriałów, zarówno tych naturalnych (białka, peptydy, polisacharydy) jak i syntetycznych (polimery, ceramiki i ich kompozyty) oddająca w wielu przypadkach oryginalną architekturę naturalnych tkanek jest również istotna ze względu na efektywne usuwanie zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych.

Jednym z przykładów materiałów mogących znaleźć zastosowanie w usuwaniu jonów metali ciężkich jest chityna. Obok celulozy, ligniny i białek, jest ona jednym z najbardziej rozpowszechnionych glukozaminoglikanów. Jest składnikiem budulcowym pancerzy skorupiaków morskich (krewetek, krabów, kryla antarktycznego) i stanowi odpad przemysłu spożywczego. Odznacza się wyższą zawartością azotu w stosunku do celulozy, co wpływa na jej lepsze właściwości kompleksujące [2].

Z kolei w grupie pochodnych chityny, chitozan będący produktem deacetylacji chityny jest jednym z najbardziej obiecujących naturalnych polimerów. Chitozan - kopolimer D-glukozaminy (GlcN) i N-acetylglukozaminy (GlcNAc) otrzymywany jest w reakcji chityny z stężonym roztworem NaOH w podwyższonej temperaturze [3].



Rysunek 1. Schemat otrzymywania chitozanu z chityny - N-deacetylacja [4]

Mikrokrystaliczny chitozan charakteryzuje się szeregiem właściwości użytkowych, wśród których wymienić należy przede wszystkim: wysoką adhezyjność, kontrolowaną bioaktywność, biozgodność i nietoksyczność, a także wysoką stabilność, dużą reaktywność chemiczną, dużą pojemność sorpcyjną oraz bardzo silne właściwości kompleksujące [5]. Jest on często wykorzystywanym nośnikiem do immobilizacji enzymów, dodatkiem stosowanym do żywności, substancją pomocniczą stosowaną przy

produkcji leków. Znajduje zastosowanie w biomedycynie do produkcji komponentów sztucznej skóry, implantów stomatologicznych oraz soczewek kontaktowych. Ultra czysty chitozan wykorzystywany jest w produkcji kosmetyków jako środek zagęszczający, zmiękczający, regulator lepkości, stabilizator oraz jako środek kontrolujący uwalnianie substancji aktywnych. W rolnictwie chitozan dodawany do ziaren i nasion działa grzybostatycznie, wpływa także korzystnie na zmiany flory bakteryjnej gleby. Wysoka zdolność do wiązania jonów metali ciężkich i toksycznych czynią go również użytecznym materiałem sorpcyjnym w procesie oczyszczania wód z zanieczyszczeń metalicznych. Korzystne usytuowanie grup funkcyjnych -OH i $-NH_2$ w cząsteczce chitozanu warunkuje jego zastosowanie do usuwania jonów Cr(III,VI) i As(III,V), jak również Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), czy Hg(II), odzyskiwania metali szlachetnych Pt(II), Pd(II), Ag(I) i Au(I) oraz do usuwania związków organicznych (fenole, barwniki) [6]. W celu poprawy parametrów sorpcyjnych chitozanu często stosuje się chemiczną modyfikację jego struktury. Jedną z najprostszych metod jest sieciowanie. Do najczęściej stosowanych dodatków modyfikujących zalicza się alkohol poliwinylowy, epichlorohydrynę i aldehyd glutarowy [7]. W procesie modyfikacji chitozanu wykorzystuje się także techniki molekularnego odwzorowania. Przed etapem sieciowania chitozan kontaktuje się z jonami odpowiedniego metalu, tj. Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), co zapobiega reakcji czynnika sieciującego z grupami funkcyjnymi chitozanu. Po zakończonym procesie sieciowania zasorbowane jony metalu są usuwane za pomocą czynnika kompleksującego, np. kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA), po czym następuje właściwy etap sorpcji. Metodę tę wykorzystuje się, np. do usuwania jonów Rh(III) i Ga(III) w roztworów chlorkowych, sorpcji Hg(II) oraz selektywnej sorpcji jonów Cu(II), a także Co(II) i Ni(II).

W trakcie poszukiwań nowych, praktycznych adsorbentów jonów metali ciężkich intersująca wydaje się także propozycja połączenia chitozanu z popiołami lotnymi lub zeolitami. Popioły lotne zbudowane są ze szkliwa glinokrzemianowego, które jako faza metatrwała, łatwo ulega przemianom fazowym. Kontrolując przebieg procesu transformacji popiołów lotnych w silnie alkalicznym środowisku, można uzyskać mikro- i mezoporowate minerały z grupy zeolitów. Ich budowa wewnętrzna związana z obecnością w budowie kryształów komór i kanałów o zróżnicowanych wymiarach nadaje im szereg specyficznych właściwości m.in. sorpcyjnych, jonowymiennych i katalitycznych. Popioły lotne modyfikowane chitozanem charakteryzują się zwiększoną pojemnością sorpcyjną w porównaniu do materiałów wyjściowych. Wen i wsp. [8] badali proces usuwania jonów Cr(VI) z roztworów wodnych za pomocą popiołów lotnych modyfikowanych chitozanem. Do aktywacji popiołów lotnych, przed procesem modyfikacji chitozanem stosowano 5 M H_2SO_4 w temperaturze 303 K. W rezultacie przeprowadzonych badań zauważono, że pojemność sorpcyjna względem jonów chromu(VI) jest większa w przypadku kompozytu niż samego chitozanu i popiołów lotnych i zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury. W pracy Chen i Sun [9] wykazano, że pH oraz stosunek chitozanu do popiołów lotnych w kompozycie mają największy wpływ na efektywność procesu oczyszczania.

Znane są również przykłady modyfikacji chitozanem zeolitów i ich dalszego wykorzystania w procesach usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków. Wyniki badań uzyskane przez Xie i wsp. [10] potwierdzają, że proces zeolityzacji zwiększa powierzchnię właściwą prawie 100 razy w porównaniu do popiołów lotnych wykorzystywanych do jego otrzymania. Po modyfikacji chitozanem zaobserwowano również wzrost pojemności sorpcyjnej zeolitu względem fosforanów(V) oraz kwasów humusowych. Stwierdzono, iż ujemny ładunek wnętrza porów zeolitu, obecność tlenków CaO, Al_2O_3 i Fe_2O_3 we frakcjach, które nie uległy zeolityzacji oraz monowarstwa chitozanu na powierzchni zeolitu są odpowiedzialne za sorpcję jonów amonowych, fosforanów(V) i organicznych kwasów humusowych.

Ngah i wsp. [11] przygotowywali kompozyt chitozan-zeolit, chitozan usieciowany epichlorochydryną-zeolit oraz chitozan usieciowany tripolifosforanem(V)-zeolit w celu zbadania skuteczności usuwania

jonów Cu(II). Spośród wyżej wymienionych materiałów zeolit modyfikowany samym chitozanem charakteryzował się największą powierzchnią właściwą (1,72 m^2/g).

Badano także możliwość wykorzystania sorbentów zeolitowych na bazie popiołów lotnych modyfikowanych chitozanem do usuwania jonów metali ciężkich Cu(II), Zn(II), Fe(III) i Mn(II), ich kompleksów z czynnikami chelatującymi, a także barwników, fenoli. Wyznaczono wpływu takich parametrów jak pH, temperatura, masa sorbentu i stężenie sorbatu, obecność jonów przeszkadzających na efektywność procesu ich usuwania [12, 13]. Niezależnie od zastosowanego modyfikatora chitozanowego, popiołu i zeolitu precyzyjne poznanie natury zjawisk, zachodzących podczas ich kontaktu ze adsorbatem, wymagało przeprowadzenia badań równowagi i kinetyki sorpcji, a także analizy spektroskopowej otrzymanych materiałów.

Praca finansowana ze środków NCBiR w ramach programu GEKON 2/O2/266818/1/2015.

Literatura:

[1] Biomaterials Consensus Conference at the National Institute of Heath, 1982
[2] G. Crini, P.M. Badot (2008) Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, Progress in Polymer Science, 33: 399-447.
[3] S. Babel, T.A. Kurniawan (2003) Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, Journal of Hazardous Materials, 97: 219-243.
[4] M.H. Struszczyk (2002) Chitin and Chitosan Part I. Properties and Production, Polimery, 47: 316-323.
[5] M.H. Struszczyk (2002) Chitin and chitosan. Part II. Applications of chitosan, Polimery, 6: 396-403.
[6] E. Guibal (2004) Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, Separation and Purification Technology, 38: 43-74.
[7] K. Inoue, K. Yoshizuka, K. Ohto (1999) Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan, Analitica Chimica Acta, 388: 209-218.
[8] Y. Wen, Z. Tang, Y. Chen, Y. Gu (2011) Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions using chitosan-coated fly ash composite as biosorbent, Chemical Engineering Journal, 175: 110-116.
[9] X. Chen, H. Sun (2009) Dyeing and printing wastewater treatment using fly-ash coated with chitosan, Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 27: 875-888.
[10] J. Xie, Ch. Li, L. Chi, D. Wu (2013) Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water, Fuel, 103: 480-485.
[11] W.S. Wan Ngah, L.C. Teong, R.H. Toh, M.A.K.M. Hanafiah (2013) Comparative study on adsorption and desorption of Cu(II) ions by three types of chitosan-zeolite composites, Chemical Engineering Journal, 223: 231-238
[12] A. Adamczuk, D. Kołodyńska (2017) Utilization of fly ashes from the coal burning processes to produce effective low-cost sorbents, Energy and Fuels, 31: 2095-2105.
[13] D. Kołodyńska, P. Hałas, M. Franus, Z. Hubicki (2017), Zeolite properties improvement by chitosan modification – sorption studies, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 52: 187-196.

WYKŁAD SEKCYJNY

„MARIHUANA LECZNICZA" - ZA I PRZECIW

Przemysław Mikołajczak[1,2]*

[1] *Katedra i Zakład Farmakologii, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, Rokietnicka 5a, 60-806 Poznań*
[2] *Zakład Farmakologii i Fitochemii, Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich, Wojska Polskiego 71b, 60-630 Poznań*
** e-mail: przemmik@ump.edu.pl*

Abstrakt: *Cannabis sativa* (konopie siewne) są rośliną uprawianą i wykorzystywaną do celów rekreacyjnych i leczniczych od wielu wieków. Niemniej jednak wartość terapeutyczna przetworów i leków otrzymywanych z tej rośliny jest ciągle przedmiotem wielu badań. Celem niniejszej pracy jest przedstawienie argumentów uzasadniających wprowadzenie leków otrzymywanych na bazie konopi do terapii wielu schorzeń jak i wskazujących na istniejące ryzyko powszechnego ich stosowania.

Fitokannabinoidy (kannabinole), a szczególnie delta-9-tetrahydrokannabinol (THC) oraz kannabidiol (CBD) są głównymi substancjami aktywnymi konopi (*Cannabis sativa*), a ich wartość terapeutyczna długo nie mogła być jednoznacznie określona ze względu na status prawny w większości krajów. Wiadomo bowiem, że długotrwałe używanie marihuany (otrzymywanej głównie z konopi indyjskich - *Cannabis sativa subsp. indica* (Lam.)), szczególnie w okresie dorastania, może prowadzić do poważnych konsekwencji zdrowotnych zarówno w zakresie zdrowia fizycznego, psychicznego, jak też pociąga za sobą poważne problemy natury społecznej. Obecnie uważa się, że układ endokannabinoidowy, jako układ hamujący, pełni istotną rolę w patologii wielu chorób i schorzeń, a środki działające przez receptory tego układu (tzw. receptory metabotropowe CB1, CB2) mogą być pomocne w leczeniu wymiotów, bólu, stwardnienia rozsianego, anoreksji, padaczki, jaskry czy chorób neurodegeneracyjnych. Leki działające agonistycznie poprzez układ endokanabinoidowy, takie jak Nabilon i Dronabinol są obecnie wykorzystywane do zmniejszania wymiotów jako objawów niepożądanych pojawiających się podczas chemioterapii. Lek Sativex (kombinacja THC i CBD) jest zatwierdzony w niektórych krajach w leczeniu spastyczności spowodowanej stwardnieniem rozsianym. W wielu ośrodkach trwają badania stosowaniem ww. środków jako leków przeciwdrgawkowych w leczeniu padaczek lekoopornych. Wreszcie istnieje potencjalna możliwość stosowania CBD jako środka wspomagającego leczenie bólu neuropatycznego u pacjentów onkologicznych. Wydaje się więc, że odpowiedź na pytanie czy marihuana - właściwiej kannabinoidy - może być źródłem leków jest twierdząca. Potrzebne są jednak intensywne badania na temat precyzyjnego ich stosowania jako leków w różnych schorzeniach, tak zarówno ze względu na skuteczność, jak i bezpieczeństwo stosowania.

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu Innomed/I/11/NCBR/2014: Onkokan.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - KOMUNIKAT

ZASTOSOWANIE NANOSTRUKTURY GRAFENOWEJ FUNKCJONALIZOWANEJ KOBALTEM JAKO ADSORBENTA BARWNIKA ANIONOWEGO

Martyna Barylak*, Krzysztof Cendrowski, Ewa Mijowska

Katedra Fizykochemii Nanomateriałów, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 45, 71-899 Szczecin
** e-mail: martyna.barylak@zut.edu.pl*

Abstrakt: Nanostruktura grafenowa, funkcjonalizowana kobaltem, otrzymana podczas karbonizacji struktury metaloorganicznej (CoOF), została przebadana pod kątem zastosowania jako adsorbent barwnika anionowego. Badania przeprowadzono w roztworach wodnych na modelowym barwniku anionowym – pąs kwasowy (Acid red 18). Mimo tego, że nanocząstki kobaltu w skarbonizowanym CoOF umieszczone są między warstwami grafenu, to wykazują właściwości magnetyczne, a dodatkowo są chronione przed kontaktem ze środowiskiem zewnętrznym i degradacją. W niniejszej prezentacji przedstawione zostaną wyniki badań dotyczące właściwości adsorpcyjnych skarbonizowanego MOFa. Zbadany został wpływ stężenia początkowego barwnika oraz temperatury na zdolności sorpcyjne struktury. Zbadano także możliwość wielokrotnego wykorzystania struktury a także możliwość syntezy CoOF z odpadów poreakcyjnych co pozwala na zmniejszenie ilości generowanych odpadów toksycznych.

Nanostruktura grafenowa, funkcjonalizowana kobaltem, otrzymana podczas karbonizacji struktury metaloorganicznej (CoOF), została przebadana pod kątem zastosowania jako adsorbent barwnika anionowego. Badania przeprowadzono w roztworach wodnych na modelowym barwniku anionowym – pąs kwasowy (Acid red 18). Mimo tego, że nanocząstki kobaltu w skarbonizowanym CoOF umieszczone są między warstwami grafenu, to wykazują właściwości magnetyczne, a dodatkowo są chronione przed kontaktem ze środowiskiem zewnętrznym i degradacją.

W niniejszej prezentacji przedstawione zostaną wyniki badań dotyczące właściwości adsorpcyjnych skarbonizowanego MOFa. Zbadany został wpływ stężenia początkowego barwnika oraz temperatury na zdolności sorpcyjne struktury. Zbadano także możliwość wielokrotnego wykorzystania struktury, a także możliwość syntezy CoOF z odpadów poreakcyjnych, co pozwala na zmniejszenie ilości generowanych odpadów toksycznych.

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu SONATA BIS 2012/07/E/ST8/01702

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - KOMUNIKAT

FILMY BIOPOLIMEROWE O WŁAŚCIWOŚCIACH MAGNETYCZNYCH

Sylwia Grabska*, Alina Sionkowska

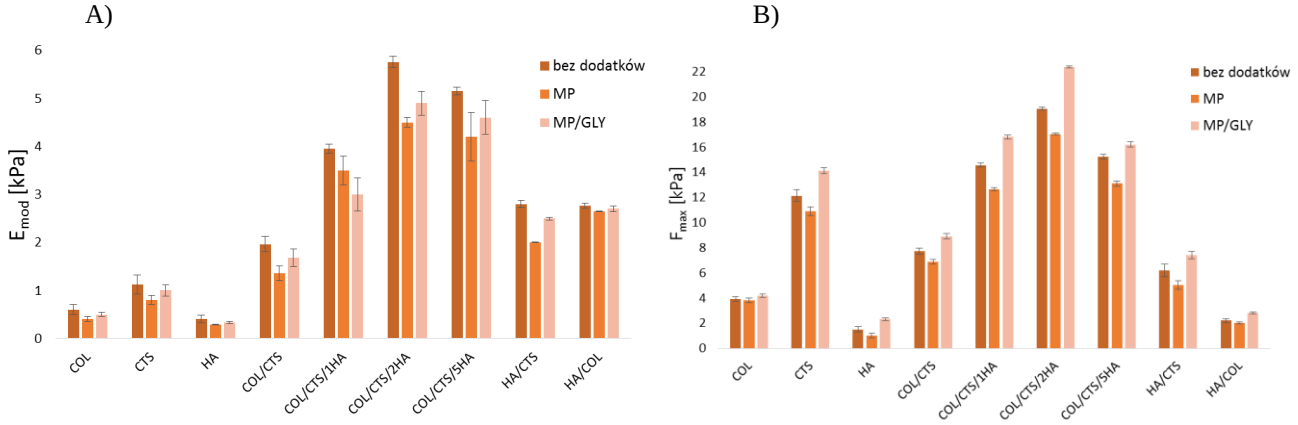
Katedra Chemii Biomateriałów i Kosmetyków, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
** e-mail: sylwiagrabska91@gmail.com*

Abstrakt: Chitozan (CTS), kolagen (COL) i kwas hialuronowy (HA) to związki należące do grupy biopolimerów. Są szeroko stosowane w dziedzinie biomedycyny ze względu na właściwości włóknotwórcze i błonotwórcze oraz biozgodność. Często biopolimery są wykorzystywane jako matryce do inkorporowania cząstek nieorganicznych w celu otrzymania kompozytu. Cząstki magnetyczne (MP) są intensywnie badane ze względu na szerokie możliwości ich zastosowania. Znajdują zastosowanie w medycynie od około 50 lat, ze względu na nietoksyczność, stabilność chemiczną, biodegradowalność oraz biozgodność. Cząstki magnetyczne, powlekane stabilizatorem (chitozan), otrzymano metodą współwytrącania. Celem pracy było otrzymanie błon polimerowych CTS, COL, HA i ich mieszanin oraz zbadanie wpływu dodatku MP na właściwości fizykochemiczne materiałów. Wykonano analizę właściwości mechanicznych oraz kąta zwilżania. Zarejestrowano również widmo ATR-FTIR dla MP.

Materiały na bazie naturalnych polimerów są obecnie przedmiotem badań w wielu dziedzinach nauki na całym świecie. Biopolimery są atrakcyjne, ponieważ są odnawialne i biodegradowalne. Mogą być wykorzystane do produkcji materiałów w dziedzinie biomedycyny. Zasługują na zainteresowanie naukowców, ze względu na właściwości włóknotwórcze oraz błonotwórcze [1].
Kolagen to główne białko tkanki łącznej. Do tej pory poznano 29 typów kolagenu. Kolagen typu I jest najpowszechniej występującym typem kolagenu w organizmie człowieka. Jest obecny w ścięgnach, kościach, skórze oraz tkance podskórnej [2]. Chitozan oraz kwas hialuronowy to wielkocząsteczkowe związki, należące do grupy polisacharydów. Chitozan jest pochodną chityny, otrzymywaną na drodze procesu chemicznej deacetylacji. Kwas hialuronowy, należy do grupy glikozaminoglikanów. Jest głównym składnikiem niebiałkowym macierzy międzykomórkowej skóry właściwej [3].
Można mieszać dwa lub nawet więcej naturalnych polimerów i mogą tworzyć one nowe materiały o unikalnych parametrach i lepszych właściwościach w porównaniu do pojedynczych składników. W literaturze opisywano już mieszaniny dwu- i trójskładnikowe zawierające polimery naturalne [4]. Mieszalność roztworów dwu- i trójskładnikowych na bazie chitozanu, kolagenu i kwasu hialuronowego opisano we wcześniejszych artykułach [5]. Celem niniejszej pracy było przygotowanie filmów biopolimerowych, składających się z chitozanu, kolagenu i kwasu hialuronowego z dodatkiem cząstek magnetycznych oraz zbadanie ich wpływu na właściwości fizykochemiczne materiałów.
Materiały zawierające cząstki magnetyczne, obecnie są szeroko badane. Szczególnie interesujące są te, zawierające tlenki żelaza. Najczęściej i najpowszechniej stosowany jest magnetyt – Fe_3O_4. Charakteryzuje się on stabilnością chemiczną i wysokim powinowactwem do wielu substancji chemicznych. Cząstki magnetytu są nietoksyczne, biodegradowalne i biokompatybilne [6].
Chitozan (CTS) i kwas hialuronowy (HA) to komercyjne polimery zakupione w firmie Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). Kolagen (COL) otrzymano w laboratorium ze ścięgien ogonów młodych szczurów [7]. Dla chitozanu oraz kolagenu, jako rozpuszczalnika użyto 0,1M CH_3COOH, natomiast dla kwasu hialuronowego 0,1M HCl. Do przygotowaniu filmów biopolimerowych sporządzono 1% roztwory biopolimerów. Cząstki magnetyczne (MP) otrzymano metodą współstrącania. Metoda ta polega na

dodaniu zasady do wodnego roztworu chitozanu, zawierającego mieszaninę soli jonów żelaza(II) oraz żelaza(III) w stosunku molowym 1:2. Wytrącanie cząstek magnetycznych następuje po zalkalizowaniu mieszaniny. Cząstki magnetyczne dodano do roztworu biopolimeru podczas mieszania mieszadłem mechanicznym. Filmy biopolimerowe otrzymano na drodze odparowania rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Wykonano analizę właściwości mechanicznych, pomiary kąta zwilżania oraz zarejestrowano widmo ATR-FTIR otrzymanych cząstek magnetycznych.

Właściwości mechaniczne materiałów analizowano w temperaturze pokojowej, stosując maszynę wytrzymałościową Zwick&Roell. Prędkość rozciągania filmów wynosiła 5 mm/min zgodnie z normą PN-81/C-89034 (ISO 527-1 i 527-2). Grubość filmów określono przy użyciu grubościomierza. Wszystkie próbki wycinano za pomocą tej samej kształtki. Dla każdego typu filmu testowano co najmniej pięć próbek. Na rysunku 1A) znajdują się wartości modułu Young'a (E_{mod}), na rysunku 1B) wartości siły maksymalnej (F_{max}) dla próbek bez MP, z dodatkiem MP oraz z dodatkiem MP i gliceryny jako plastyfikatora.



Rysunek 1. A) Wartości modułu Young'a (E_{mod}), B) wartości siły maksymalnej (F_{max}) dla próbek bez MP, z dodatkiem MP oraz z dodatkiem cząstek MP i gliceryny jako plastyfikatora.

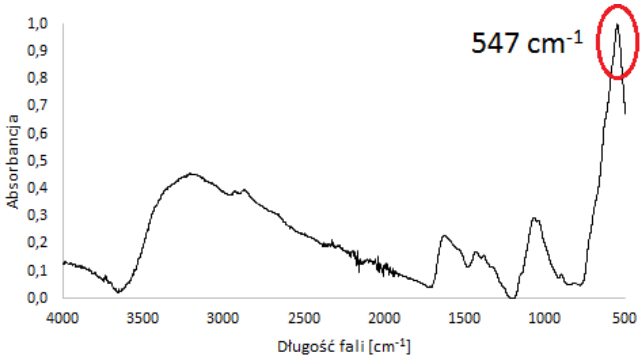
Pomiary kąta zwilżania wykonano dla dwóch różnych cieczy (dijodometan-D i gliceryna-G) na powierzchni filmów w temperaturze pokojowej, przy użyciu goniometru. Obliczono również swobodną energię powierzchniową oraz jej składowe: polarną i dyspersyjną, metodą Owensa-Wendta. Tabela 1 pokazuje wartości kąta zwilżania, swobodnej energii powierzchniowej (IFT(s)) oraz jej składowych: dyspersyjnej (IFT(s,D)) i polarnej (IFT(s,P)) dla próbek bez cząstek magnetycznych oraz z dodatkiem cząstek magnetycznych.

Tabela 1. Wartości kąta zwilżania, swobodnej energii powierzchniowej (IFT(s)) oraz jej składowych: dyspersyjnej (IFT(s,D)) i polarnej (IFT(s,P)) dla próbek bez MP oraz z dodatkiem MP.

Próbka	Kąt zwilżania [°]		IFT (s) [mJ/m²]	IFT (s,D) [mJ/m²]	IFT (s,P) [mJ/m²]	Próbka	Kąt zwilżania [°]		IFT (s) [mJ/m²]	IFT (s,D) [mJ/m²]	IFT (s,P) [mJ/m²]
	G	D					G	D			
COL	77,5±1,3	53,5±0,5	33,0±1,0	27,5±0,7	5,5±0,8	COL/MP	77,7±1,3	50,4±1,7	34,0±0,5	30,1±0,4	4,0±0,1
CTS	66,4±0,9	51,5±0,9	36,5±1,0	26,9±0,7	9,7±0,8	CTS/MP	82,9±1,5	64,3±1,2	26,5±0,4	22,2±0,3	4,4±0,1
HA	57,0±0,6	59,8±0,7	28,6±0,6	19,7±0,5	18,9±0,6	HA/MP	53,1±1,8	39,5±1,6	45,3±0,7	30,6±0,4	14,7±0,3
COL/CTS	72,3±1,1	58,6±0,8	31,8±0,7	23,5±0,8	8,3±0,3	COL/CTS/MP	77,6±1,8	51,9±1,3	33,3±0,4	29,0±0,3	4,3±0,1
CTS/HA	64,9±0,7	55,3±0,7	35,7±1,1	23,9±0,9	11,8±0,5	CTS/HA/MP	85,9±1,7	44,9±1,5	36,7±0,4	35,8±0,4	0,9±0,06
HA/COL	68,6±0,9	51,0±0,9	35,8±1,0	27,4±0,8	8,4±0,7	HA/COL/MP	71,0±1,9	44,8±1,1	37,7±0,8	31,8±0,5	5,9±0,5

Widmo ATR-FTIR zarejestrowano przy pomocy spektroskopu Nicolet iS10, wyposażonego w urządzenie ATR z kryształem diamentowym. Widmo rejestrowano w trybie absorpcyjnym, wykonano 64 skany,

z rozdzielczością 4 cm^{-1}. Na rysunku 2 przedstawione jest widmo cząstek magnetycznych pokrytych chitozanem, które dodawane były do mieszanin biopolimerowych.



Rysunek 2. Widmo ATR-FTIR cząstek magnetycznych pokrytych chitozanem.

Dodatek cząstek magnetycznych do chitozanu, kolagenu i kwasu hialuronowego oraz ich mieszanin powoduje wzrost swobodnej energii powierzchniowej. W przypadku wszystkich badanych próbek, wartości składowej dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej są znacznie wyższe niż składowej polarnej, która wskazuje głównie na właściwości hydrofobowe powierzchni. Dodatek MP obniża moduł Young'a, który jest odpowiedzialny za sprężystość próbki. Dzieje się tak zarówno dla próbek, bez obecności plastyfikatora oraz dla tych, w których składzie jest obecny plastyfikator. Siła maksymalna jaką trzeba przyłożyć do zerwania filmu z dodatkiem MP i GLY jako plastyfikatora jest wyższa niż siła potrzeba do zerwania filmów z dodatkiem MP bez obecności plastyfikatora w składzie. Pik widoczny na widmie cząstek magnetycznych przy długości fali 547cm^{-1} jest odpowiedzialny za ugrupowanie Fe-O i jest potwierdzeniem obecności Fe_3O_4 (Rys. 2).
Otrzymano filmy biopolimerowe z mieszanin CTS, COL i HA z dodatkiem cząstek magnetycznych. Struktura i właściwości powierzchni otrzymanych filmów zależą od składu mieszaniny. Modyfikacja właściwości filmów jest konsekwencją silnych oddziaływań między składnikami polimerowymi i cząstkami nieorganicznymi. Nowe materiały w postaci filmów oparte na mieszaninach chitozanu, kolagenu i kwasu hialuronowego z cząstkami magnetycznymi mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w medycynie i kosmetologii.

Projekt został sfinansowany ze środków NCN przyznanych na podstawie decyzji numer UMO-2013/11/B/ST8/04444

Literatura:

[1] A. Sionkowska (2011) *Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review*, Progress in Polymer Science 36: 1254-1276
[2] C.H. Lee, A. Singla, Y. Lee (2001) *Biomedical applications of collagen*, International Journal of Pharmaceutics 221: 1–22
[4] M. Rinaudo (2008) *Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials*, Polymer International 57: 397–430
[5] A. Sionkowska, K. Lewandowska, S. Grabska, B. Kaczmarek, M. Michalska (2016) *Physico-chemical properties of three-component mixtures based on chitosan, hyaluronic acid and collagen*, Molecular Crystals and Liquid Crystals 640: 21-29
[6] K. Lewandowska, A. Sionkowska, S. Grabska, B. Kaczmarek, M. Michalska (2016) *The miscibility of collagen/hyaluronic acid/chitosan blends investigated in dilute solutions and solids*, Journal of Molecular Liquids 220: 726-730
[7] A. Sionkowska, S. Grabska (2017) *Preparation and characterization of 3D collagen materials with magnetic properties*, Polymer Testing 62: 382-391

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - KOMUNIKAT

OTRZYMYWANIE NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWO-WĘGLOWYCH METODĄ DRUKU 3D

Martyna Hunger, Aneta Frączek-Szczypta

Katedra Biomateriałów i Kompozytów, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: hunger@agh.edu.pl

Abstrakt: Innowacyjna technologia produkcji addytywnej druku 3D – FDM (*ang. Fused Deposition Modeling*) – polega na wytwarzaniu obiektów z tworzyw termoplastycznych warstwa po warstwie. Szczególnie nanokompozyty polimerowo-węglowe są wysoce efektywne, dzięki specyficznym właściwościom i nanometrycznym rozmiarom fazy wzmacniającej. Celem pracy było określenie możliwości otrzymywania materiałów o osnowie PLA z wzmocnieniem w postaci nanomateriałów: tlenku grafenu oraz nanorurek węglowych z grupami –OH przy użyciu metody ekstruzji, a następnie druku 3D (FDM). Na podstawie badań określono wpływ metody wytwarzania oraz obecności nanomateriałów węglowych na właściwości kompozytów: mechaniczne, termiczne i chemiczne. Z doświadczeń wynika, że ograniczenie błędów w procesie wytwarzania umożliwia samodzielne, efektywne wytwarzanie nanomateriałów polimerowo-węglowych przy użyciu metody druku 3D. Należy jednak zwrócić szczególną uwagę na właściwą homogenizację nanomateriałów w osnowie.

Pomimo tego, iż koncepcja drukowania w trójwymiarze pojawiła się stosunkowo dawno, to możliwości technologicznie pozwoliły na skonstruowanie urządzenia przypominającego obecną drukarkę 3D dopiero w latach 80. XX wieku, jednak już wtedy stwierdzono wielki potencjał tej technologii [1]. Ogólnie rzecz ujmując, druk 3D to metoda produkcji przyrostowej (addytywnej). Obiekty wytwarzane są w oparciu o model cyfrowy poprzez dodawanie kolejnych, określonych porcji materiału budulcowego. Najbardziej popularną i najłatwiej dostępną metodę przeznaczoną dla tworzyw termoplastycznych stanowi FDM. Jest to technologia o sporych możliwościach, ponieważ umożliwia otrzymywanie wielofunkcyjnych kompozytów i nanokompozytów polimerowych o bardziej lub mniej skomplikowanych kształtach, bez konieczności uruchamiania całej linii produkcyjnej. Ponadto generuje ona znacznie mniejszą ilość odpadów, a to z kolei obniża koszty produkcji [2, 3].

Wiele klasycznych materiałów z grupy metali, ceramiki czy polimerów nie spełnia samodzielnie współczesnych wymogów technologicznych. Bardzo wysoką efektywność mogą zapewnić kompozyty polimerowe z wzmocnieniem w postaci materiałów węglowych, co wynika z różnic we właściwościach i w charakterze odkształceń poszczególnych faz. Szczególnie znaczenie ma w ich przypadku wysoka wytrzymałość mechaniczna w połączeniu z relatywnie niską gęstością – są to wyjątkowo pożądane w dzisiejszych czasach cechy materiałowe [4]. Specyficznym rodzajem kompozytów polimerowych są nanokompozyty i w ostatnim czasie cieszą się one sporym zainteresowaniem. Ich unikatowe właściwości związane są z nanometrycznymi rozmiarami faz wzmacniających oraz wynikającymi z tego szczególnymi właściwościami. Wyjątkowo popularnym i obiecującym nanomateriałem stał się grafen, czyli dwuwymiarowa (2D) struktura węgla, ponad dwieście razy wytrzymalsza od stali, a ponadto niezwykle elastyczna. Podobnie jest w przypadku nanorurek węglowych – zwiniętych cylindrycznie struktur grafenowych [5, 6].

W przedstawionej pracy omówiono możliwości otrzymywania nanokompozytów o osnowie polilaktydowej z wzmocnieniem w postaci nanomateriałów węglowych (tlenek grafenu oraz nanorurki

węglowe z grupami –OH) przy użyciu metody ekstruzji (wytłaczania), a także możliwości ich zastosowania w technologii druku 3D (metoda FDM).

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń określono wpływ metody wytwarzania (temperatury ekstruzji) oraz obecności nanomateriałów węglowych na właściwości kompozytów: mechaniczne (moduł Younga, wytrzymałość na rozciąganie, odkształcenie), termiczne (procesy zeszklenia, topnienia i degradacji) oraz chemiczne (skład chemiczny, zmiany strukturalne). Otrzymane materiały poddano następującym badaniom: mikroskopia SEM i spektrometria XPS, obserwacje makroskopowe filamentów i próbek po wydruku, badania mechaniczne (statyczna próba rozciągania) zarówno filamentów, jak i próbek po wydruku, a także badania spektroskopowe FTIR oraz termiczne TG/DSC samych filamentów. Jako próbkę odniesienia zastosowano czysty polilaktyd.

Z doświadczeń wynika, iż po uwzględnieniu i zniwelowaniu błędów występujących podczas procesu wytwarzania (temperatura i szybkość wytłaczania, homogenizacja nanododatków w osnowie), możliwa jest produkcja filamentów nanokompozytowych nadających się do zastosowania w drukarce 3D. Szczególną uwagę należy jednak zwrócić na jakość homogenizacji faz węglowych w osnowie PLA, gdyż niewłaściwa dyspersja może mieć negatywny wpływ na właściwości końcowe kompozytu, jak to dzieje się w przypadku kompozytu modyfikowanego tlenkiem grafenu, co wiąże się z jego tendencją do aglomeracji. Zaobserwowano, iż dopiero trzykrotna ekstruzja umożliwia otrzymanie względnie jednorodnego filamentu, bez widocznych zmian strukturalnych. Poza tym, obserwuje się efekt wzmacniający w zastosowanych materiałach w przypadku obecności nanorurek węglowych.

Mimo pojawienia się licznych trudności podczas wytwarzania nanokompozytów, odpowiednie dopracowanie i usprawnienie procesu, a także właściwa homogenizacja faz mogą sprawić, iż cała technologia samodzielnego wytwarzania obiektów nanokompozytowych o osnowie polimerowej przy użyciu metody druku 3D, stanie się łatwa, szybka i bardzo efektywna.

Praca była finansowana ze środków Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej – numer umowy 11.11.160.182

Literatura:

[1] B. C. Gross, J. L. Erkal, S. Y. Lockwood, C. Chen, D. M. Spence, *Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences, Analytical Chemistry* (2014), 86, 3240-3253

[2] G. Postiglione, G. Natale, G. Griffini, M. Levi, S. Turri, *Conductive 3D microstructures by direct 3D printing of polymer/carbon nanotube nanocomposites via liquid deposition modeling*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing vol. 76 (2015), 110-114[1]

[3] http://pclab.pl/art57509.html (27.09.2017)

[4] P. Mayer, J. W. Kaczmar, *Właściwości i zastosowania włókien węglowych i szklanych*, Tworzywa Sztuczne i Chemia, nr 6 (2008), 52-56

[5] M. Olejnik, *Nanokompozyty polimerowe – rola nanododatków*, Techniczne Wyroby Włókiennicze (2008), 25-31

[6] M. Hebda, A. Łopata, *Grafen – materiał przyszłości,* Czasopismo Techniczne „Mechanika”, Wyd. Politechniki Krakowskiej, 8-M/2012, 45-53

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - KOMUNIKAT

CHARAKTERYSTYKA SKAFOLDÓW NA BAZIE CHITOZANU, KOLAGENU ORAZ KWASU HIALURONOWEGO - BADANIA BIOLOGICZNE

Beata Kaczmarek[1]*, Alina Sionkowska[1], Krzysztof Łukowicz[2], Anna Maria Osyczka[2], Magdalena Gołyńska[3], Tomasz Szponder[3], Izabela Polkowska[3]

[1] Department of Chemistry of Biomaterials and Cosmetics, Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Toruń, Poland
[2] Department and Clinic of Animal Surgery, Faculty of Veterinary Medicine, University of Life Sciences in Lublin, Poland
[3] Department of Biology and Cell Imaging, Institute of Zoology and Biomedical Research, Faculty of Biology, Jagiellonian University in Kraków, Poland
** e-mail: beatakaczmarek8@gmail.com*

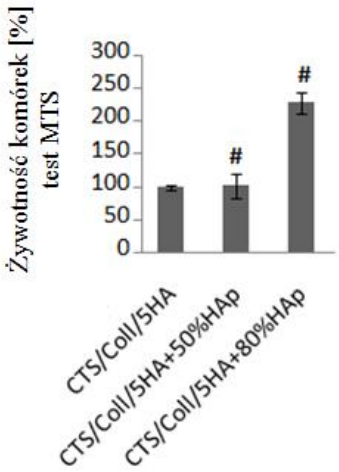
Abstrakt: Skafoldy na bazie chitozanu, kolagenu oraz kwasu hialuronowego z dodatkiem nano-hydroxyapatytu otrzymano metodą liofilizacji. Zbadano właściwości biologiczne otrzymanych materiałów metodą *in vitro* oraz *in vivo*. Przeprowadzono testy adhezji oraz proliferacji ludzkich komórek osteosarkomy (SaOS-2). Biokompatybilność materiałów zbadano poprzez wprowadzenie ich w tkankę podskórną królików.
Badania wykazały brak cytotoksyczności oraz wysoką biokompatybilność. Dodatek hydroksyapatytu spowolnił przebieg procesu bioresorpcji, przez co zwiększona została stabilność skafoldów po implantacji. Dzięki temu mogą one znaleźć potencjalne zastosowanie w inżynierii tkankowej.

Inżynieria tkankowa to dziedzina nauki zajmująca się projektowaniem oraz otrzymywaniem materiałów stosowanych jako funkcjonalne zamienniki tkanek lub narządów. Materiały te powinny charakteryzować się biokompatybilnością oraz bioaktywnością, by stymulować tkanki do regeneracji.
Polimery naturalne, takie jak kolagen oraz chitozan, znalazły szerokie zastosowanie w inżynierii tkankowej. Są one biokompatybilne, bioresorbowalne oraz nietoksyczne dla ludzkiego organizmu [1]. Materiały na bazie kolagenu lub chitozanu mogą zostać wprowadzone do organizmu bez ryzyka wywołania reakcji immunologicznej.
Jednym z założeń inżynierii tkankowej jest zaprojektowanie materiałów, które będą stymulować komórki do proliferacji, a tym samym zaobserwowana zostanie szybsza regeneracji tkanki. Materiały porowate (skafoldy) umożliwiają wnikanie komórek, ich proliferację w całej objętości materiału, jak i tworzenie naczyń krwionośnych. To właśnie te procesy decydują o przydatności danego materiału do wykorzystania w inżynierii tkankowej.
Celem badań było określenie właściwości biologicznych skafoldów na bazie mieszaniny polimerów naturalnych z dodatkiem hydroksyapatytu. W tym celu wykonano badania *in vitro* oraz *in vivo*.
Kolagen (Coll) wyizolowano ze ścięgien ogonów szczurzych [2]. Chitozan (CTS), nano-hydroksyapatyt (HAp) oraz kwas hialuronowy (HA) zakupiono (Sigma-Aldrich). Sporządzono roztwory kolagenu oraz chitozanu o stężeniu 1% w 0.1M kwasie octowym. Przygotowano także 1% roztwór kwasu halonowego w 0.1M kwasie chlorowodorowym. Następnie zmieszano roztwory chitozanu oraz kolagenu w stosunku wagowym 50/50 z 5% dodatkiem kwasu hialuronowego. Stosunek polimerów został określony na podstawie badania mieszalności [3]. Do tak przygotowanych roztworów dodano 50 oraz 80% hydroksyapatytu. Mieszaniny wprowadzono do płytek 24-dołkowych, zamrożono i zliofilizowano, uzyskując porowate materiały.

Badania *in vitro* przeprowadzono dla ludzkich komórek osteosarkomy (SaOS-2). Wykonano test MTS po 4 dniowej hodowli komórek na skafoldach.

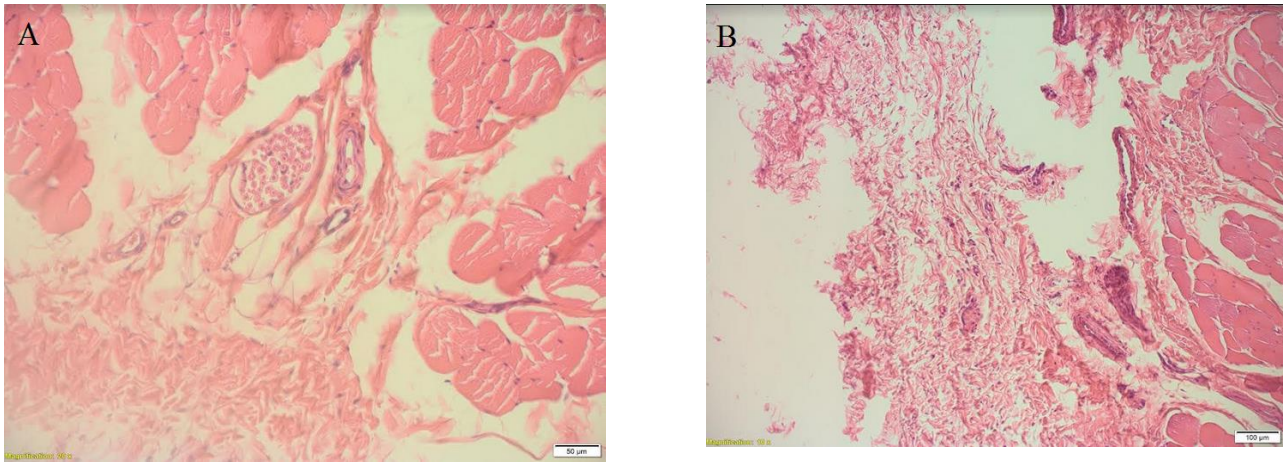
Badania *in vivo* przeprowadzono na królikach, poprzez wprowadzenie materiałów w tkankę podskórną (zgoda nr 16/2010). Po 6 miesiącach od implantacji pobrano tkankę oraz wykonano badania histologiczne.

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki testu MTS. Wyznacza on żywotność komórek na skafoldach po 4 dniowej hodowli. Wyniki pokazują, że dodatek hydroksyapatytu zwiększa żywotność komórek, a tym samym biokompatybilność materiału.



Rysunek 1. Wyniki testu MTS dla skafoldów na bazie chitozanu oraz kolagenu z 5% dodatkiem kwasu hialuronowego (CTS/Coll/5HA) oraz z 50% dodatkiem hydroksyapatytu (CTS/Coll/5HA+50%HAp) oraz 80% (CTS/Coll/5HA+80%HAp) (# $p<0.05$ vs. CTS/Coll/5HA, Student-t).

Zdjęcia histologiczne tkanek pobranych 6 miesięcy po przeprowadzonej implantacji *in vivo,* wykonano dla skafoldów na bazie chitozanu/kolagenu/kwasu hialuronowego, oraz z 80% dodatkiem hydroksyapatytu przedstawia rysunek 2. W miejscu wprowadzenia materiałów zaobserwowano nagromadzenie się fibroblastów, co świadczy o procesie regeneracji. Badania wykazały wysoką biozgodność skafoldów z tkanką podskórną [4].



Rysunek 2. Zdjęcia histologiczne tkanki po implantacji a) CTS/Coll/5HA b) CTS/Coll/5HA+80%HAp.

Skafoldy o zaproponowanym składzie (chitozan/kolagen/kwas hialuronowy z dodatkiem hydroksyapatytu) są wysoce biokompatybilne. Badania *in vivo* dowodzą, iż implantacja materiału stymuluje regenerację tkanki. Zaproponowane materiały mogą zatem znaleźć potencjalne zastosowanie w inżynierii tkankowej.

Projekt został sfinansowany ze środków NCN przyznanych na podstawie decyzji numer UMO-2013/11/B/ST8/04444.

Literatura:

[1] R. Khan, M. H. Khan (2013) *Use of collagen as a biomaterial: An update*, J. Indian Soc. Periodontol. 17:539-542
[2] A. Sionkowska, B. Kaczmarek (2017) *Preparation and characterization of composites based on the blends of collagen, chitosan and hyaluronic acid with nano-hydroxyapatite*, Int. J. Biol. Macromol. 102:658-666.
[3] K. Lewandowska, A. Sionkowska, S. Grabska, B. Kaczmarek, M. Michalska (2016) *The miscibility of collagen/hyaluronic acid/chitosan blends investigated in dilute solutions and solids*, J. Mol. Liq. 220:726-730.
[4] L. Ma, C. Gao, Z. Mao, J. Zhou, J. Shen, X. Hu, C. Han (2003) *Collagen/chitosan porous scaffolds with improved biostability for skin tissue engineering*, Biomaterials 24(26):4833-4841.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - KOMUNIKAT

SYNTEZA ORAZ BADANIA APLIKACYJNE GEMINI SURFAKTANTÓW

Marta Pakiet[1]*, Iwona Kowalczyk[1], Rafael Leiva Garcia[2], Robert Akid[2], Bogumił Brycki[1]

[1] *Uniwersytet im Adama Mickiewicza,Wydział Chemii, Pracownia Chemii Mikrobiocydów, ul.Umultowska 89b, 61-614 Poznań*
[2] *University of Manchester, School of Materials Corrosion and Protection Centre Sackville Street, M13BB Manchester*
** e-mail: mpakiet@amu.edu.pl*

Abstrakt: Gemini surfaktanty to związki powierzchniowo czynne zbudowane z dwóch pojedynczych amfifilowych surfaktantów połączonych ze sobą poprzez łącznik o zróżnicowanej budowie. Właściwości fizykochemiczne oraz budowa amfifilową gemini surfaktantów wpływa na ich szerokie spektrum zastosowań w przemyśle. Celem badań jest określenie korelacji pomiędzy strukturą gemini surfaktantów, ich właściwościami fizykochemicznymi oraz badaniami aplikacyjnymi w oparciu o wyznaczenie wartości CMC zsyntezowanych surfaktantów oraz określenie efektywności hamowania korozji oraz biokorozji z pomiarów potencjometrycznych. Ocena morfologii powierzchni została wykonana za pomocą mikroskopu konfokalnego oraz skaningowej elektronowej mikroskopii.

Gemini surfaktanty to związki powierzchniowo czynne zbudowane z dwóch pojedynczych amfifilowych surfaktantów połączonych ze sobą łącznikiem [1]. W porównaniu z ich monomerycznymi analogami wykazują ten sam efekt powierzchniowy, międzyfazowy czy biobójczy przy znacznie niższych stężeniach [2]. Znaczenie bliźniaczych czwartorzędowych soli alkiloamoniowych wynika przede wszystkim z możliwości tworzenia zróżnicowanych morfologicznie układów w roztworach wodnych, charakteryzujących się specyficznymi właściwościami emulgującymi i dyspergującymi, bardzo dobrą aktywnością przeciwdrobnoustrojową oraz właściwościami antykorozyjnymi. Czynnikami wpływającymi na właściwości gemini surfaktantów są: długość łańcucha alkilowego, rodzaj łącznika, ilość czwartorzędowych atomów azotów, rodzaj grupy funkcyjnej występującej w cząsteczce oraz struktura molekularna [3-5]. Celem badań jest określenie korelacji pomiędzy strukturą gemini surfaktantów, ich właściwościami fizykochemicznymi oraz badaniami aplikacyjnymi. Efektywność hamowania oraz szybkość korozji badanych związków została określona w testach 24-godzinnych na drodze pomiarów potencjometrycznych oraz z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Morfologia powierzchni stali nierdzewnej przed i po zanurzeniu w agresywnym czynniku (3M HCl lub 3.5% NaCl) została zbadana przy użyciu laserowego skaningowego mikroskopu konfokalnego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego. Badania biokorozyjne gemini surfaktantów zostały wykonane w obecności Bakterii Redukujących Siarczany (SRB) *Desulfovibrio salexigans*.

Projekt TANGO1/266340/NCBR/2015 pt. „Wykorzystanie nowoczesnych środków powierzchniowo czynnych – gemini surfaktantów – jako substancji dyspergujących i hamujących korozję”

Literatura:

[1] F. M. Menger, C. A. Littau (1991) *Gemini surfactants: synthesis and properties*, Journal of American Chemical Society, 113, 145-1452.
[2] S. M. Tawfik (2015) *Synthesis, surface, biological activity and mixed micellar phase properties of some biodegradable gemini cationic surfactants containing oxycarbonyl groups in the lipophilic part*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 28, 171-183.
[3] B. Brycki, I. Kowalczyk, A. Szulc, O. Kaczerewska, M. Pakiet, *Application and Characterization of Surfactants; Multifunctional gemini surfactants: structure, synthesis, properties and applications*, InTech, Croatia 2017.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - KOMUNIKAT

POLIMERY MUKOADHEZYJNE JAKO POTENCJALNE NOŚNIKI FLUKONAZOLU

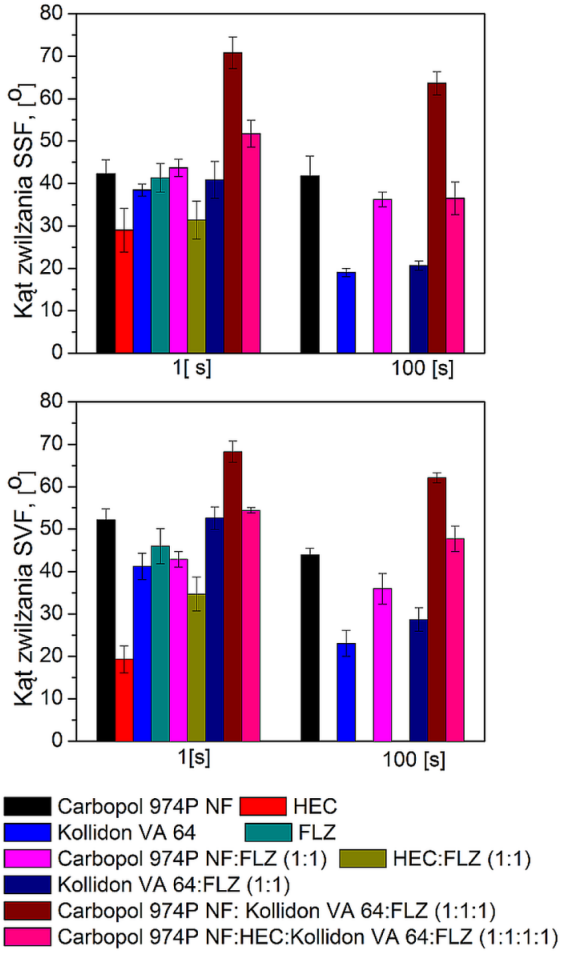
Monika Rojewska[1]*, Aleksandra Bartkowiak, Krystyna Prochaska

[1] Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: monika.rojewska@put.poznan.pl*

Abstrakt: Obecne poszukiwania innowacyjnych, wygodnych i łatwych w zastosowaniu sposobów dostarczenia substancji leczniczej oparte są na wykorzystaniu nowych substancji pomocniczych m.in. polimerów mukoadhezyjnych. Mukoadhezyjne systemy dostarczania leków stanowią nośniki oparte głównie na polimerach, które najpierw ulegają odpowiedniemu zwilżeniu, spęcznieniu a następnie adhezji na powierzchni śluzówki co w efekcie prowadzi do stopniowego uwolnienia substancji leczniczej do organizmu. Wykorzystanie polimerów o właściwościach mukoadhezyjnych w nowoczesnych postaci leku pozwala znacznie wydłużyć czas kontaktu formulacji z miejscem zmienionym chorobowo co jest pożądane w preparatach o działaniu przeciwgrzybicznym.
Z uwagi na powyższe głównym celem badań było ustalenie zależności pomiędzy właściwościami chłonnymi i zwilżającymi wybranych płynów fizjologicznych a składem formulacji farmakologicznych zawierających polimery mukoadhezyjne i flukonazol.

Bardzo szybki rozwój biologii molekularnej oraz farmaceutycznych sposobów dawkowania przyczynił się do opracowania doskonalszych form leków. Rozwój farmakoterapii ma na celu znalezienie najskuteczniejszego i najbardziej przyjaznego dla pacjenta sposobu dostarczenia leku, eliminując tym samym występowanie skutków ubocznych. Skuteczność działania większości formulacji podawanych lokalnie, takich jak preparaty przeciwgrzybiczne, zależy w dużej mierze od czasu ich przebywania w miejscu aplikacji [1-3]. W przypadku preparatów stosowanych na błony śluzowe kluczową rolę odgrywa zjawisko mukoadhezji [1,2]. Zjawisko mukoadhezji coraz częściej wykorzystywane jest w projektowaniu nowych systemów dostarczania leków z udziałem odpowiednich polimerów, tzw. polimerów mukoadhezyjnych [4,5]. Nowoczesne mukoadhezyjne systemy dostarczania leku zawierają w swoim składzie matryce polimerowe, które w wyniku aktywacji przez zwilżenie wykazują adhezję do błon śluzowych organizmów. Wykorzystanie polimerów o właściwościach mukoadhezyjnych przy projektowaniu nowoczesnych postaci leku pozwala znacznie wydłużyć czas kontaktu formulacji z miejscem zmienionym chorobowo. Zapewnia to jednocześnie dłuższe działanie leku, a w przypadku substancji o aktywności ogólnoustrojowej, może poprawić dostępność biologiczną, w porównaniu z tradycyjnymi postaciami [6,7]. Pomimo, że pierwsze badania nad polimerami mukoadhezyjnymi były prowadzone już w latach 80-tych ubiegłego stulecia, zjawisko to nie zostało dotychczas w pełni wyjaśnione. Łączenie polimeru mukoadhezyjnego z błoną śluzową organizmu związane jest z oddziaływaniami i tworzeniem się różnych wiązań chemicznych. Rozróżnia się trzy etapy tego procesu: 1) etap kontaktu, w którym zachodzi zwilżenie a następnie spęcznienie polimeru pozwalające na ścisłe przyleganie do błony śluzowej, 2) mechaniczne lub fizyczne splątanie łańcuchów polimeru z mucyną obecną w śluzie, 3) etap konsolidacji gdy następuje aktywacja substancji mukoadhezyjnych przez obecność wilgoci, która uplastycznia system, pozwalając cząsteczkom utworzyć słabe wiązania chemiczne między łańcuchami polimerów. Z tego względu istotnymi właściwościami decydującymi o przydatności systemów mukoadhezyjnych w aplikacji farmakologicznej jest ich charakter hydrofilowy, właściwości zwilżające, zdolność pęcznienia oraz rozpuszczania [1,8].

Głównym zamierzeniem realizowanej pracy badawczej jest ocena przydatności kompozycji zawierających polimery mukoadhezyjne i ich mieszaniny w formowaniu nowych nośników substancji przeciwgrzybicznej (flukonazolu, FLZ). W tym celu przeprowadzono badania zwilżalności i chłonności polimerów mukoadhezyjnych i ich mieszanin z dodatkiem flukonazolu. Flukonazol jest doustnym lekiem przeciwgrzybicznym powstałym na bazie azolu o niskiej toksyczności i wykazującym bardzo dużą skuteczność w zwalczaniu grzybów C. albicans [9,10]. Z tego względu znajduje nadal szerokie zastosowanie w profilkatyce i terapii przeciwgrzybiczej. Z kolei jako polimery stosowano związki powszechnie wykorzystywane w tworzeniu różnych postaci leków: polimery mukoadhezyjne HEC, Carbopol 974P NF oraz polimer błonotwórczy Kollidon VA 64. Mając na uwadze potencjalne środowisko zastosowania nośników, badania przeprowadzono w modelowej ślinie (SSF) oraz płynie waginalnym (SVF) dla dwóch postaci formulacji: proszków i tabletek. Na rys. 1 przedstawiono wyniki badań zwilżalności modelowymi płynami otrzymane dla poszczególnych polimerów i ich formulacji z FLZ po czasie 1 i 100 sekund. Ustalono, że rodzaj polimeru mukoadhezyjnego oraz skład kompozycji w istotny sposób wpływają na dynamikę procesu zwilżania i determinują ostateczny charakter powierzchni analizowanych matryc. Ponadto wykazano, że najlepsze właściwości hydrofilowe oraz zdolność szybkiego pęcznienia posiada HEC, którego obecność w wieloskładnikowych tabletkach oraz proszkach zdecydowanie polepsza właściwości zwilżające i chłonne nośników polimerowych wobec płynów biologicznych. Na podstawie pomiarów kąta zwilżania oszacowano wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) metodą Owens-Wendt-Rabel-Käelbe (OWRK). Wykazano, że wszystkie badane kompozycje mają charakter hydrofilowy, co jest istotne z punktu widzenia projektowania mukoadhezyjnych nośników flukonazolu. Przeprowadzono również analizę dotyczącą wpływu postaci leku i procesu bezpośredniego tabletkowania na właściwości powierzchniowe formulacji. Stwierdzono, że proszki charakteryzują się większą losowością otrzymanych wyników, ze względu na tendencje segregacyjne oraz heterogeniczność mieszaniny. Z uwagi na potencjalną aplikację farmakoliczną flukonazolu, określono wpływ pH środowiska na zwilżalność oraz chłonność badanych mieszanin. Wykazano, że Carbopol 974P NF jest szczególnie wrażliwy na zmianę pH, wobec czego jego obecność w formulacjach niejednokrotnie determinowała zachowanie się kompozycji w zależności od odczynu środowiska. Końcowy etap badań stanowiła jakościowa ocena struktury badanych mieszanin w postaci proszków oraz tabletek z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego. Na podstawie uzyskanych zdjęć SEM wykazano istnienie znacznych różnic w morfologii poszczególnych komponentów oraz ich mieszanin. Ponadto zaobserwowano wyraźnie widoczne zmiany zachodzące w strukturze proszków po ich sprasowaniu do postaci tabletek.



Rysunek 1 Zwilżalność płynów: SSF i SVF na powierzchni polimerów i ich mieszanin z FLZ.

Przeprowadzone badania pozwoliły na wytypowanie kilku kompozycji o najlepszych właściwościach powierzchniowych m.in. mieszaninę o składzie Carbopol 974P NF:HEC:Kollidon VA 64:FLZ (1:1:1:1).

Wybrane formulacje są przedmiotem dalszy obiekt badań mających na celu skorelowanie otrzymanych właściwości powierzchniowych nośników polimerowych z kinetyką procesu uwalniania flukonazolu w modelowych płynach biologicznych. Należy oczekiwać, że uzyskane wyniki badań poszerzą dotychczasową wiedzę na temat możliwości aplikacji mieszanin komercyjnie stosowanych polimerów mukoadhezyjnych jako nośników leków przeciwgrzybicznych.

Podziękowania: Praca badawcza jest finansowana ze środków 03/32/DSMK/0715.

Literatura:

[1] A. C. Hunter, S. M. Moghimi (2017) *Smart polymers in drug delivery: a biological perspective*, Polym. Chem. 8:41-51
[2] D. Sathish, S. Himabindu, Y.S. Kumar, Y. Shayed, Y.M. Rao (2010) *Floating drug delivery systems for prolonging gastric residence time: A review*, Curr. Drug Deliv. 8(5):494-510
[3] B. Saraswathi, A. Balaji, M. S. Umashankar (2013) *Polymers in mucoadhesive drug delivery system – latest updates*, Int. J. Pharm. Pharm. Sci. 3 (5): 423-430
[4] B.M. Boddupalli , Z.N.K. Mohammed, R.A. Nath, D. Banji (2010) *Mucoadhesive drug delivery system: An overview* J. Adv. Pharm. Tech. Res. 1: 381–387
[5] S. Mansuri, P. Kesharwani, K. Jain, R.K. Tekade, N.K. Jain, N.K. (2016) *Mucoadhesion: A promising approach in drug delivery system*, React. Funct. Polym. 100:151-72
[6] A. Abruzzo, T. Cerchiara, F. Bigucci, M.C. Gallucci, B. Luppi (2016) *Mucoadhesive Buccal Tablets Based on Chitosan/ Gelatin Microparticles for Delivery of Propranolol Hydrochloride*, J. Pharm. Sci.104 (12): 4365-4372
[7] A.S.Hassan, G.M. Soliman, M.F. Ali, M.M. El-Mahdy, G.E.-D.A. El-Gindy (2017) *Mucoadhesive tablets for the vaginal delivery of progesterone: in vitro evaluation and pharmacokinetics/pharmacodynamics in female rabbits*, Drug Dev. Ind. Pharm. 1-9
[8] A. Alexander, C. Sharad, K. Mohammed (2010) *Theories and Factors Affecting Mucoadhesive Drug Delivery Systems: A Review*, J. Adv. Pharm. Technol. Res. 1:381-7
[9] M. Zavrel, T.C. White (2015) *Medically important fungi respond to azole drugs:an update*, Future Microbiol. 10: 1355–1373
[10] N. H. Nam, S. Sardari, M. Selecky K. Parang (2004) *Carboxylic acid and phosphate ester derivatives of fluconazole: Synthesis and antifungal activities*, Bioorg. Med. Chem. 12: 6255-6269

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - KOMUNIKAT

IDENTYFIKACJA DOMEN HYDROFOBOWYCH W SOCZEWKACH KONTAKTOWYCH ZA POMOCĄ SUDANU IV

Sylwia Stiler, Sylwia Golba, Magdalena Fryc

Zakład Biomateriałów, Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Abstrakt: Adsorpcja białek przebiega na powierzchniach hydrofobowych, co jest bardzo istotne z punktu widzenia soczewek kontaktowych. Z założenia ich powierzchnia jest hydrofilowa, natomiast w przypadku soczewek silikonowo-hydrożelowych mogą występować silikonowe domeny hydrofobowe. Materiały polimerowe posiadają szeroką gamę zastosowań biomedycznych. W zależności od rodzaju zastosowań adsorpcja protein jest zjawiskiem pożądanym (głównie w przypadku biosensorów) bądź też niepożądanym (w przypadku soczewek kontaktowych). Większość białek wykazuje tendencję do fizycznej adsorpcji do polimerów, co powoduje redukcję ich funkcjonalności. Zaobserwowano iż soczewki kontaktowe zarówno hydrożelowe jak i silikonowo hydrożelowe posiadają w swej strukturze obszary hydrofobowe. Wpływ na ich ilość ma zarówno podstawowa budowa matrycy (w układzie dwufazowym fragmenty siloksanowe mają charaktery hydrofobowy) jak i środowisko w jakim przechowywane są soczewki."

Spośród osób noszących soczewki kontaktowa niemal połowa z nich doświadcza dyskomfortu oraz odczucia suchości w gałce ocznej. Objawy te najczęściej zanotowano kilka godzin po używaniu soczewek. Powodowane jest to przez zmiany powierzchni soczewki (osadzanie białek oraz lipidów, nazywane biofobowaniem) w trakcje użytkowania soczewki.

Adsorpcja białek przebiega na powierzchniach hydrofobowych, co jest bardzo istotne z punktu widzenia soczewek kontaktowych. Z założenia ich powierzchnia jest hydrofilowa, natomiast w przypadku soczewek silikonowo-hydrożelowych mogą występować silikonowe domeny hydrofobowe. Materiały polimerowe posiadają szeroką gamę zastosowań biomedycznych. W zależności od rodzaju zastosowań adsorpcja protein jest zjawiskiem pożądanym (głównie w przypadku biosensorów) bądź też niepożądanym (w przypadku soczewek kontaktowych). Większość białek wykazuje tendencję do fizycznej adsorpcji do polimerów, co powoduje redukcję ich funkcjonalności. Badania nad ich adsorpcją są niezwykle ważne dla projektowania powierzchni biozgodnych, na których redukcja bądź eliminacja osadzania protein powoduje polepszenie ich funkcjonalności.

Adsorpcja białek do powierzchni wynika z trzech efektów: transportu, adsorpcji oraz działania sił odpychających. Wynika z niego, że dyfuzja małych molekuł jest szybsza niż dużych białek, w związku z czym w pierwszej kolejności adsorbują małe proteiny. Ze względu na większy obszar kontaktu duże białka mocniej wiążą się do powierzchni, co może wymuszać desorpcję mniejszych białek w trakcie dyfuzji po powierzchni. Wynikiem tego jest lokalne maksimum, jakie można zaobserwować na czasowej zależności adsorpcji białka.

Obecność białek na powierzchniach biomateriałów może być detektowana poprzez selektywne barwienie przy wykorzystaniu odpowiednich sond. Barwienie jest ważną techniką biochemiczną, która umożliwia wizualne wykrycie interesujących miejsc na materiale, bez ich izolowania. Sudan IV jest barwnikiem rozpuszczalnym w tłuszczach. Jest stosowany do barwienia lipidów, triglicerydów oraz lipoprotein. Ma postać czerwono-brązowych kryształów, których temperatura topnienie to 199°C, a maksymalna absorbancja występuje przy długości fali 520 nm. Jego obecność jest jednoznacznym markerem hydrofobowego charakteru danej powierzchni.

Badania obejmowały identyfikacje domen hydrofobowych, zarówno w soczewkach hydrożelowych, jak i silikonowo-hydrożelowych. Do badań wykorzystany został barwnik lipofilny, jakim jest Sudan IV. Analiza wyników pozwoliła na wyznaczenie procentowego udziału domen hydrofobowych, które są potencjalnymi miejscami osadzania się lipidów i innych zanieczyszczeń pochodzenia organicznego na powierzchni materiału soczewki.

Dla soczewek miesięcznych (1M – Sil-Hy) i dwutygodniowych (2T – Sil-Hy) zastosowano 3 środowiska kondycjonowania:

1. komercyjny płyn do przechowywania soczewek,
2. roztwór soli fizjologicznej (0,9 % NaCl),
3. sztuczne łzy

Dla hydrożelowych soczewek jednodniowych (1D – Hy) zastosowano 4 środowiska:

1. komercyjny płyn do przechowywania soczewek,
2. roztwór soli fizjologicznej (0,9 % NaCl),
3. sztuczne łzy,
4. woda destylowana

W oparciu o zaproponowane w literaturze procedury pomiarowe dla soczewek silikonowo-hydrożelowych okres przechowywania w roztworze Sudanu IV wynosił 24 godziny, natomiast dla soczewek hydrożelowych 30 minut oraz 24 godziny. Po wyjęciu z roztworu wykonywano fotografię soczewek, a następnie z wykorzystaniem oprogramowania ImageJ dokonano analizy otrzymanego zdjęcia. Wczytano je do programu, przetworzono na obraz 8-bitowy, dokonano jego binaryzacji i poddano analizie w celu obliczenia procentowego udziału zabarwienia na powierzchni soczewki. Miejsca, które uległy wybarwieniu są miejscami potencjalnego osadzania się na powierzchni soczewki białek i zanieczyszczeń, co ma znaczący wpływ na komfort ich użytkowania.

Miejsca wybarwione przy pomocy Sudanu IV są miejscami potencjalnego osadzania się na powierzchni lipidów oraz innych zanieczyszczeń pochodzenia organicznego, co jest niekorzystne z punktu widzenia użytkownika soczewek. Jak można zaobserwować, badane soczewki pomimo tego, iż nie były noszone przez pacjentów, posiadają miejsca wybarwione (domeny hydrofobowe). Środowiskiem, mającym największy wpływ na powstawanie miejsc hydrofobowych na powierzchni soczewek są sztuczne łzy. Najmniejszą ilość tych miejsc zanotowano w przypadku wody destylowanej.

Zaobserwowano, iż soczewki kontaktowe, zarówno hydrożelowe jak i silikonowo hydrożelowe posiadają w swej strukturze obszary hydrofobowe. Wpływ na ich ilość ma zarówno podstawowa budowa matrycy (w układzie dwufazowym fragmenty siloksanowe mają charaktery hydrofobowy) jak i środowisko, w jakim przechowywane są soczewki.

Najwięcej barwnika zostało zaadsorbowane na powierzchni soczewki miesięcznej (Si-Hy), co wskazuje na najbardziej hydrofobowy charakter powierzchni. Należy podjąć próby ograniczenia występowania tych obszarów, ze względu na podatność tych obszarów na adhezyjne przyłączanie struktur białkowych.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - KOMUNIKAT

ZASTOSOWANIE CELULOZY BAKTERYJNEJ JAKO NOŚNIK DO IMMOBILIZACJI ENZYMÓW

Magdalena Szymańska[1], Radosław Drozd[1], Agata Wasak[1], Rafał Rakoczy[2], Karol Fijałkowski[1]

[1]*Katedra Immunologii, Mikrobiologii i Chemii Fizjologicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie*
[2]*Zakład Ciepłownictwa i Gospodarki Odpadami, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie*
**e-mail: Magdalena Szymańska: magdalena.szymanska31@gmail.com*

Abstrakt: Enzymy jako biokatalizatory reakcji chemicznych wykorzystywane są w wielu gałęziach przemysłu. W celu obniżenia kosztów oraz usprawnienia procesów produkcyjnych, a przede wszystkim możliwości wielokrotnego wykorzystania takiej samej porcji preparatu stosuje się immobilizację na nośnikach naturalnych oraz syntetycznych. Jednym z zyskujących coraz większe zainteresowanie biopolimerów wykorzystywanych jako nośnik do immobilizacji jest celuloza pochodzenia bakteryjnego. BC produkowana jest przez wiele mikroorganizmów, wśród których najbardziej produktywnym jest bakteria Komagateibacter xylinus. Badania dotyczyły optymalizacji procesu immobilizacji handlowego produktu Lecitase ® Ultra na nośniku z BC pochodzącej z wytrząsanych kultur K.xylinus. Otrzymane wyniki potwierdziły przydatność BC jako potencjalnego nośnika do immobilizacji enzymów lipolitycznych.

Enzymy jako biokatalizatory reakcji chemicznych wykorzystywane są w wielu gałęziach przemysłu. W celu obniżenia kosztów oraz usprawnienia procesów produkcyjnych, a przede wszystkim możliwości wielokrotnego wykorzystania takiej samej porcji preparatu stosuje się immobilizację na nośnikach naturalnych oraz syntetycznych.

Jednym z zyskujących coraz większe zainteresowanie biopolimerów wykorzystywanych jako nośnik do immobilizacji jest celuloza pochodzenia bakteryjnego. BC produkowana jest przez wiele mikroorganizmów, wśród których najbardziej produktywnym jest bakteria *Komagateibacter xylinus.* W odróżnieniu od celulozy roślinnej BC charakteryzuje się wysoką czystością a proces produkcji jest stosunkowo łatwy i nie wpływa w znacznym stopniu na zanieczyszczenie środowiska. BC cechuje się również takimi unikalnymi właściwościami jak biokompatybilność, biodegradowalność oraz odporność na uszkodzenia mechaniczne. Struktura chemiczna celulozy pozwala na jej modyfikacje dzięki czemu może być wykorzystywana jako potencjalny nośnik do immobilizacji wielu enzymów.

Badania dotyczyły optymalizacji procesu immobilizacji handlowego produktu Lecitase ® Ultra na nośniku z BC pochodzącej z wytrząsanych kultur K.xylinus. Otrzymane wyniki potwierdziły przydatność BC jako potencjalnego nośnika do immobilizacji enzymów lipolitycznych.

Badania zostały częściowo zrealizowane w ramach grantu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (Grant No. LIDER/011/221/L-5/13/NCBR/2014).

CHEMIA BIOORGANICZNA - KOMUNIKAT

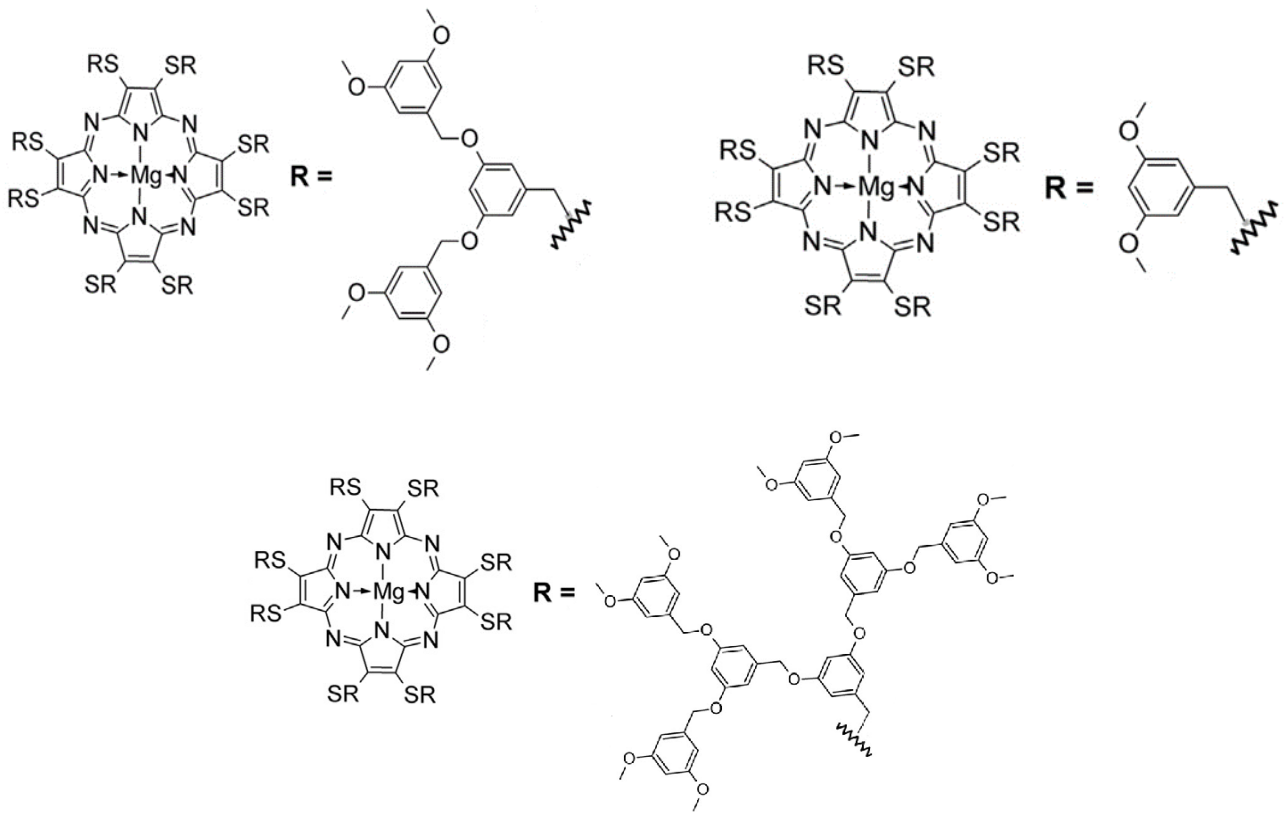
FOTOUCZULACZE PORFIRYNOWE W KOMPLEKSACH Z CHITOZANEM JAKO POTENCJALNE ZWIĄZKI DLA TERAPII FOTODYNAMICZNEJ

Dorota Chełminiak-Dudkiewicz[1]*, Patryk Rybczyński[1], Michał Falkowski[2], Magdalena Stolarska[2], Łukasz Sobotta[2], Jadwiga Mielcarek[2], Katarzyna Węgrzynowska-Drzymalska[1], Tomasz Gośliński[2], Halina Kaczmarek[1], Marta Ziegler-Borowska[1]

[1] *Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń*
[2] *Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Fredry 10 61-701 Poznań*
** e-mail: dorotachd@umk.pl*

Abstrakt: Wybrane układy porfirynowe (otrzymane w warunkach laboratoryjnych oraz komercyjnie dostępne) oraz ich kompleksy z biopolimerem (chitozanem) poddano działaniu promieniowania widzialnego i ultrafioletowego w celu określenia ich właściwości fotochemicznych. Zbadano również zdolność wyżej wymienionych fotouczulaczy do generowania tlenu singletowego, co jest ważne z punktu widzenia ich potencjalnego zastosowania w terapii fotodynamicznej (Photodynamic therapy). Terapia ta jest metodą leczenia, w której komórki rakowe, uczulone uprzednio na światło, zostają zniszczone poprzez ich naświetlanie.
Strukturę oraz morfologię otrzymanych kompleksów fotouczulacz-chitozan potwierdzono za pomocą analizy w podczerwieni (ATR-IR), mikroskopii sił atomowych (AFM), a także skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (SEM, TEM). Zbadano również właściwości powierzchniowe uzyskanych związków z wykorzystaniem pomiaru kąta zwilżania metodą goniometryczną oraz wyznaczono swobodną energię powierzchniową.

Terapia fotodynamiczna jest formą leczenia w terapii przeciwnowotworowej wykorzystująca reakcję fototoksyczną, do której dochodzi w wyniku oddziaływania substancji fotouczulającej i światła o odpowiedniej dla danej substancji długości fali. Fotouczulacz jest substancją kumulującą się w tkance nowotworowej a przy jego naświetlaniu falą od długości ok. 400 nm, długość emitowanej fali odpowiada światłu czerwonemu, co daje efekt czerwonej fluorescencji ognisk komórek nowotworowych. Zjawisko to jest wykorzystywane w diagnostyce fotodynamicznej [1].
Uzyskanie efektu fotodynamicznego wymaga spełnienia kilku warunków. Po pierwsze niezbędna jest obecność fotosensybilizatora, który uczula tkankę na działanie światła. Po drugie potrzebne jest źródło światła, które emituje promieniowanie o odpowiedniej długości fali zdolne do wzbudzenia zakumulowanego w tkance fotouczulacza. I wreszcie odpowiednia ilość tlenu molekularnego rozpuszczonego w tkance [2].
Porfiryny są aromatycznymi związkami makrocyklicznymi, które od wieków wzbudzały zainteresowanie naukowców z dziedzin takich jak chemia, biochemia, biologia czy medycyna [3]. Do dziś jest to najlepiej przebadana grupa związków mająca pełnić funkcje fotouczulaczy. Porfiryny są związkami heterocyklicznymi składającymi się z czterech pierścieni pirolowych połączonych mostkami metinowymi =CH−. Pierścień porfirynowy posiada charakter aromatyczny [4].
W ramach badań wykorzystano trzy zsyntetyzowane układy bazujące na pierścieniu porfirynowym (Rys.1) oraz komercyjnie dostępne fotouczulacze w kompleksie z biopolimerem - chitozanem.



Rysunek 1. Struktury wykorzystanych fotouczulaczy

Zbadano właściwości fotochemiczne zastosowanych układów, a także określono ich zdolność do generowania tlenu singletowego. Strukturę, morfologię oraz właściwości powierzchniowe otrzymanych kompleksów fotouczulacz-chitozan potwierdzono za pomocą analizy w podczerwieni (ATR-IR), mikroskopii sił atomowych (AFM), skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (SEM, TEM) oraz metodą goniometryczną.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer 2015/19/N/NZ7/02934.

Literatura:

[1] S.K. Pushpan, S. Venkatraman, V. G. Anand, J. Sankar, D. Parmeswaran, S. Ganesan, T.K. Chandrashekar. (2002) *Porphyrins in photodynamic therapy- a search for ideal photosensitizers,* Curr. Med. Chem. – Anti-Cancer Agents 2:187-207

[2] M.G.H. Vicente. (2001) *Porphyrin-based sensitizers in the detection and treatment of cancer: Recent progres,* Curr. Med. Chem. – Anti-Cancer Agents 1:175-194

[3] M. Rojkiewicz, W. Kozik, M. Czapka, K. Jarzembek, G. Zięba, P. Kuś, V. Kozik. (2010) *Fotodynamiczna terapia nowotworów,* Problemy Ekologii (14)4:196-204

[4] Z. Luksiene. (2003) *Photodynamic therapy: mechanism of action and ways to improve the efficiency of treatment,* Medicina (12)39:1137-1150

CHEMIA BIOORGANICZNA - KOMUNIKAT

BIOLOGICZNA PRODUKCJA KWASU KAPRONOWEGO Z SERWATKI W PROCESIE FERMENTACJI PRZY UŻYCIU KULTUR MIESZANYCH

Anna Duber[1], Joanna Chwiałkowska[1], Łukasz Jaroszynski[1], Roman Zagrodnik[2], Wojciech Juzwa[3], Sławomir Ciesielski[4], Piotr Oleskowicz-Popiel[1*]

[1] Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2] Zakład Kinetyki i Katalizy, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
[3]Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 48, 60-627 Poznań
[4]Katedra Biotechnologii w Ochronie Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Słoneczna 45G, 10-709 Olsztyn
** e-mail: piotr.oleskowicz-popiel@put.poznan.pl*

Abstrakt: Intensywny rozwój gospodarki światowej powoduje nieunikniony wzrost zapotrzebowania energetycznego i surowcowego, co wiąże się z wyczerpywaniem źródeł konwencjonalnych. Powyższy trend rozwoju przemawia za poszukiwaniem rozwiązań technologicznych wykorzystujących potencjał energetyczny i surowcowy z rosnących zasobów biomasy pochodzenia odpadowego. Celem niniejszej pracy była produkcja kwasu kapronowego, będącego prekursorem dla przemysłu biopaliw i biochemikaliów, w procesie fermentacji kultur mieszanych stosując serwatkę kwaśną jako jedyny substrat. Reakcję fermentacji prowadzono przez 415 dni w pH 5,5 z malejącym hydraulicznym czasem retencji. Badania wykazały rosnącą produkcję kwasu kapronowego w trakcie trwania procesu uzyskując maksymalną produktywność 7,4 [g/L/d] i specyficzność produktu 79%. Kwas mlekowy zidentyfikowano jako główny donor elektronów w reakcji wydłużania łańcucha karboksylowego. Bakterie należące do *Coriobacteriaceae, Ruminococcaceae* i *Prevotellaceae* zostały zidentyfikowane jako dominujące. Badania wykazały, że cenne bioprodukty, takie jak kwas kapronowy, mogą być wytwarzane ze strumieni pochodzenia odpadowego w reaktorze UASB bez konieczności zewnętrznego dozowania etanolu.

Strumienie pochodzenia odpadowego uznawane są za bogate źródło węgla i energii, które mogą być odzyskiwane w procesach biologicznych w postaci biogazu, prekursorów płynnych biopaliw lub innych biochemikaliów użytecznych przemysłowo m.in. poprzez fermentację kultur mieszanych [1, 2]. Fermentacja kultur mieszanych to proces beztlenowy przeprowadzany przez konsorcja mikroorganizmów, gdzie biomasa organiczna podlega konwersji do lotnych kwasów tłuszczowych (LKT). Podczas procesu powstające krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe (C2-C5) mogą być dalej wydłużane do średniołańcuchowych kwasów tłuszczowych (C6-C8) charakteryzujących się większą wartością kaloryczną, a zarazem przemysłową [3]. W ostatnim czasie wydłużanie łańcucha karboksylowego do średniołańcuchowych kwasów tłuszczowych zostało zaproponowane jako nowa platforma biotechnologiczna [4]. Wydłużanie łańcucha karboksylowego zachodzi na drodze odwróconej β-oksydacji, gdzie donor elektronów, taki jak etanol lub kwas mlekowy, zostają utlenione do cząsteczki acetylo-CoA z jednoczesną redukcją octanu lub maślanu, wydłużając łańcuch karboksylowy o dwa węgle [5]. Kwas kapronowy (C6) jest jednym z pożądanych produktów, który po oddzieleniu od pofermentu znajduje zastosowanie w przemyśle biopaliwowym, farmaceutycznym lub spożywczym. Serwatka kwaśna, będąca produktem ubocznym przemysłu mleczarskiego jest strumieniem odpadowym bogatym w kwas mlekowy, a także laktozę oraz mikroelementy, co stwarza korzystne warunki do rozwoju kultur mieszanych, a także do produkcji kwasu kapronowego. Celem niniejszej pracy była produkcja kwasu kapronowego w fermentacji kultur mieszanych stosując serwatkę kwaśną jako jedyny substrat.

Do produkcji kwasu kapronowego z serwatki wykorzystano reaktor typu UASB (ang. *up-flow anaerobic sludge blanket reaktor*) w skali laboratoryjnej. Fermentację kultur mieszanych prowadzono w warunkach beztlenowych, pH 5,5 i temperaturze 30°C, zmniejszając hydrauliczny czas zatrzymania. Jako inokulum użyto osadu przefermentowanego z wydzielonych komór fermentacyjnych (WKF) z Centralnej Oczyszczalni Ścieków (COŚ) dla miasta Poznań. Jako substrat zastosowano serwatkę kwaśną z Okręgowej Spółdzielni Mleczarskiej w Dobrzycy. Osad ściekowy w reaktorze utrzymywano w zawieszeniu poprzez recyrkulację odcieku z górnej części reaktora. Stężenie kwasów organicznych i etanolu monitorowano za pomocą chromatografii gazowej, natomiast stężenie laktozy i kwasu mlekowego oznaczano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Analizę struktury społeczności mikroorganizmów oraz identyfikację kluczowych grup wykonano metodą sekwencjonowania metagenomowego fragmentu 16S rRNA przy użyciu sekwenatora DNA Illumina MiSeq. Ponadto, określono aktywność metaboliczną oraz żywotność komórek mikroorganizmów w reaktorze za pomocą cytometrii przepływowej.

Są to pierwsze badania, w których wykazano długoterminową ciągłą produkcję kwasu kapronowego w reaktorze UASB w procesie fermentacji kultur mieszanych, wykorzystując do zasilania reaktora realny ściek z przemysłu mleczarskiego (serwatkę kwaśną) [6]. Wydłużanie łańcucha karboksylowego następowało głównie drogą konwersji kwasu mlekowego, będącego inherentnym składnikiem serwatki, co pozwoliło wyeliminować dozowanie powszechnie stosowanego etanolu.

W trakcie procesu prowadzonego przez 415 dni obserwowano wzrastające stężenie kwasu kapronowego w reaktorze osiągając maksymalną produktywność 7,4 g/L/d i specyficzność produktu wynoszącą 79%. Według naszej wiedzy jest to najwyższa produktywność kwasu kapronowego uzyskiwana w procesie fermentacji kultur mieszanych przy użyciu odpadowych surowców organicznych z kwasem mlekowym jako głównym donorem elektronów. Wyniki sekwencjonowania metagenomowego wykazały kształtowanie się struktury społeczności mikroorganizmów w trakcie trwania procesu, prowadząc do wzbogacenia bakterii z rodzin *Coriobacteriaceae*, *Ruminococcaceae* i *Prevotellaceae*. Metanogenne Archeony pochodzące z inokulum występowały jedynie na początku procesu i z czasem zostały wypłukane z reaktora. Analiza cytometryczna potwierdziła wysoką aktywność metaboliczną społeczności mikroorganizmów, co miało odzwierciedlenie w wysokiej produkcji kwasu kapronowego.

Podziękowania: Badania zostały finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach V-tej edycji programu LIDER projektu Caprobiome (nr: LIDER/013/261/L-5/13/NCBR/2014).

Literatura:

[1] L.A. Kucek, J. Xu, M. Nguyen, L.T. Angenent (2016) *Waste Conversion into n-Caprylate and n-Caproate: Resource Recovery from Wine Lees Using Anaerobic Reactor Microbiomes and In-line Extraction.* Front.Microbiol. 7:1892

[2] E. Jankowska, J. Chwiałkowska, M. Stodolny, P. Oleśkowicz-Popiel (2015) *Effect of pH and retention time on volatile fatty acids production during mixed culture fermentation.* Bioresour Technol 190:274-280

[3] M.T. Agler, C.M. Spirito, J.G. Usack, J.J. Werner, L.T. Angenent (2012) *Chain Elongation with Reactor Microbiomes: Upgrading Dilute Ethanol to Medium Chain Carboxylates.* Energy Environ. Sci. 5(8):8189-8192

[4] L.T. Angenent, H. Richter, W. Buckel, C.M. Spirito, K.J.J. Steinbusch, C.M. Plugge, D.P.B.T.B. Strik, T.I.M. Grootscholten, C.J.N. Buisman, H.V.M. Hamelers (2016) *Chain Elongation with Reactor Microbiomes: Open-culture Biotechnology to Produce Biochemicals.* Environ. Sci. Technol. 50:2796-2810

[5] C.M. Spirito, H. Richter, K. Rabaey, A.J.M. Stams, L.T. Angenent (2014) *Chain elongation in anaerobic reactor microbiomes to recover resources from waste.* Curr. Opin. Biotechnol. 27:115-122

[6] A. Duber, J. Chwialkowska, Ł. Jaroszynski, R. Zagrodnik, W. Juzwa, S. Ciesielski,P. Oleśkowicz-Popiel *Caproic acid production from cheese whey in an up-flow anaerobic sludge blanket reactor.* W przygotowaniu.

CHEMIA BIOORGANICZNA - KOMUNIKAT

ODDZIAŁYWANIE LIZOZYMU Z KWASEM OLEINOWYM NA GRANICY FAZ WODA/POWIETRZE

Martyna Krajewska*, Katarzyna Dopierała, Krystyna Prochaska

Zakład Technologii Chemicznej/ Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: martyna.m.krajewska@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Celem niniejszych badań było sprawdzenie możliwości tworzenia kompleksów białkowo-lipidowych na granicy faz woda/powietrze przez cząsteczki kwasów tłuszczowych i białek występujących w mleku. Badania przeprowadzone techniką Langmuira obejmowały wytworzenie i zbadanie monowarstwy kwasu oleinowego (OA) oraz przeanalizowanie jej interakcji z surfaktantem i lizozymem. Badania wykazały, że dodanie analizowanych substancji wywiera znaczący wpływ na przebieg krzywych relaksacji, ale odmienny dla obu układów. Lizozym stabilizuje monowarstwę, natomiast dodanie surfaktantu powoduje jej degradację. Ustabilizowanie się krzywej relaksacji w obecności białka może być dowodem na jego adsorpcję na granicy faz oraz sugerować możliwość powstawania wiązań chemicznych między białkiem a OA. W rezultacie analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że technika Langmuira jest odpowiednią metodą do badania oddziaływań w układach typu lipid – białko.

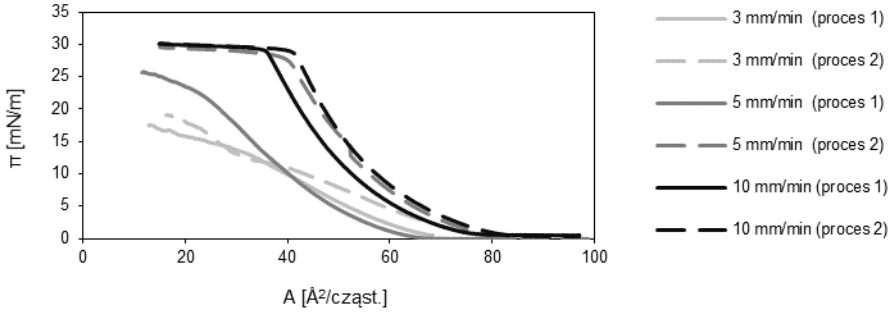
Kwas oleinowy (*cis*–Δ9–oktadekenowy) jest długołańcuchowym, nienasyconym kwasem tłuszczowym, naturalnie występującym w tłuszczach zwierzęcych i roślinnych. W obrębie cząsteczki OA wyróżnia się ugrupowania o charakterze hydrofobowym i hydrofilowym, za sprawą czego kwas oleinowy kwalifikuje się do grupy związków amfifilowych. Cząsteczki OA wykazują tendencję do porządkowania się na granicy faz woda/powietrze i tworzenia monowarstw [1].

Lizozym (LZ) jest natomiast białkiem występującym powszechnie w wirusach, bakteriach, organizmach roślinnych i zwierzęcych (w tym także w organizmie człowieka). Jego biologiczna funkcja nie jest dokładnie rozpoznana, jednak wykazuje on aktywność bakteriobójczą wobec bakterii Gram-dodatnich i działanie cytolityczne wobec komórek bakterii Gram-ujemnych [2-4]. Natywna struktura LZ jest stabilizowana poprzez obecność czterech mostków disiarczkowych, a miejsce aktywne cząsteczki dzieli trzeciorzędową strukturę białka na dwie domeny, z których jedna zawiera przede wszystkim struktury β, druga natomiast składa się głównie z helis α. Domeny te są odseparowane głęboką szczeliną, której zadaniem jest wiązanie substratu zachodzące pod wpływem sił van der Waalsa [5,6].

Kwas oleinowy i lizozym tworzą kompleks wykazujący działanie bakteriobójcze. ELOA (*Equine Lysozyme with Oleic Acid*) może składać się z 4 – 30 cząsteczek lizozymu, z których każda wiąże 11 – 48 cząsteczek kwasu oleinowego [5,7]. Do wytworzenia kompleksu niezbędny jest lizozym w postaci „stopionej kropli" (ang. „*molten globule*"), w celu zapewnienia miejsca przyłączenia OA. Jest to struktura pośrednia między stanem natywnym a postacią całkowicie rozłożoną. ELOA początkowo gromadzi się w pobliżu błon komórkowych, niszczy je, a następnie przedostaje się do komórki, wypełniając jej wnętrze. Takiego zachowania nie obserwuje się dla samego lizozymu [7].

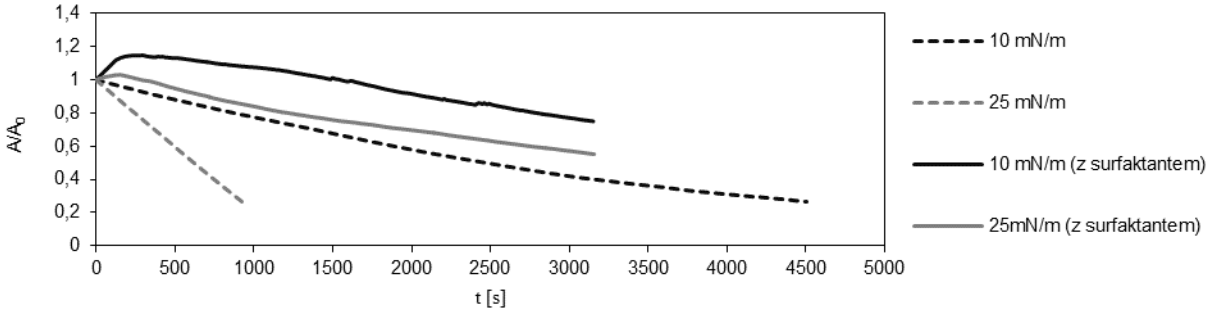
Celem badań było sprawdzenie możliwości tworzenia kompleksu lipidowo-proteinowego na granicy faz woda/powietrze przez cząsteczki kwasu oleinowego i lizozymu. Wykorzystano zdolności kwasu oleinowego do tworzenia monomolekularnych warstw. Pomiary przeprowadzono techniką Langmuira w warunkach imitujących środowisko żołądka człowieka (pH 2 i temperatura 36,6^{o}C), co pozwoliło na przejście białka w stan „*molten globule*".

W początkowym etapie badań ustalano optymalne warunki eksperymentalne. W tym celu wannę Langmuira wypełniono subfazą, tj. roztworem wodnym kwasu solnego o zadanym pH i temperaturze. Następnie na powierzchnię subfazy mikrostrzykawką nałożono OA rozpuszczony w chloroformie. Po odparowaniu rozpuszczalnika monowarstwę uformowaną przez cząsteczki OA sprężano (za pomocą ruchu barier) jednocześnie rejestrując izotermę π–A (tj. zależność ciśnienia powierzchniowego (π) względem powierzchni przypadającej na pojedynczą cząsteczkę (A)).
Kolejnym etapem badań było ustalenie optymalnej prędkości ruchu barier. W tym celu wykonano izotermy π–A kompresując filmy z trzema różnymi prędkościami przesuwu barier: 3, 5 i 10 mm/min. Wykonano po dwa powtórzenia dla poszczególnych warunków pomiaru, a następnie oceniono przebieg oraz powtarzalność wyznaczonych izoterm. Wyniki przedstawione na Rys.1 wskazują, że optymalna prędkość ruchu barier była równa 10 mm/min, albowiem wykreślone w tych warunkach izotermy charakteryzują się przebiegiem typowym dla kwasów tłuszczowych oraz dużą powtarzalnością.



Rysunek 1. Izotermy π–A monowarstwy kwasu oleinowego dla różnych prędkości barier

Następny etap badań stanowiły pomiary relaksacji monowarstwy samego kwasu oleinowego (jako układu odniesienia) oraz monowarstw OA z dodatkiem surfaktantu (w celu określenia minimalnego stężenia substancji, które wywołuje reakcję ze strony monowarstwy) lub lizozymu. Pomiary relaksacji prowadzono przy stałej wartości ciśnienia powierzchniowego i monitorowano zmiany powierzchni zajmowanej przez pojedynczą cząsteczkę w czasie.

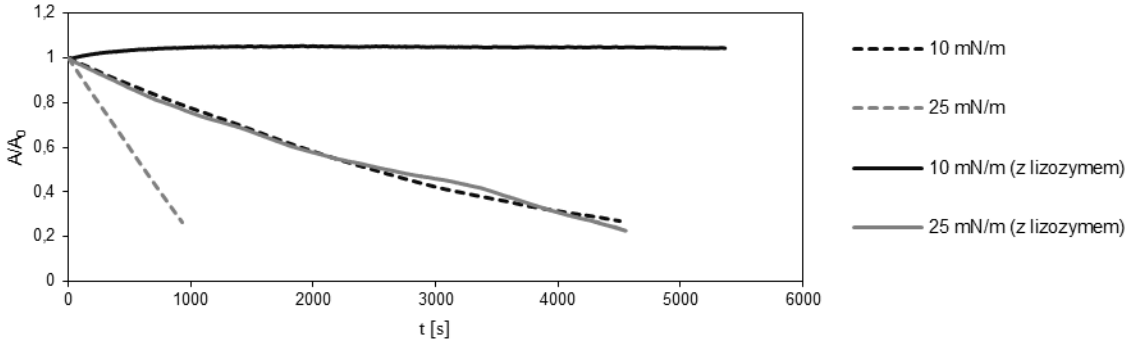


Rysunek 2. Krzywe relaksacji monowarstwy OA oraz OA z dodatkiem surfaktantu przy wybranych ciśnieniach powierzchniowych

Surfaktant lub lizozym wstrzykiwano pod monowarstwę OA za pomocą mikrostrzykawki. Pomiary relaksacji wykonano przy ciśnieniach powierzchniowych równych 10 mN/m oraz 25 mN/m. W celu porównania uzyskanych wartości wyniki przedstawiono w formie zależności A/A_0 od czasu, gdzie A [$Å^2$] oznacza powierzchnię zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę, a A_0 [$Å^2$] to początkowa powierzchnia molekularna w momencie uzyskania przez monowarstwę zadanego ciśnienia.
Rys. 2. pokazuje, że dodanie surfaktantu pod monowarstwę OA początkowo wywołało wzrost powierzchni względnej, a następnie spadek tej wartości. Różnice w przebiegu krzywych relaksacji monowarstw OA i OA z dodatkiem surfaktantu mogą być spowodowane penetracją monowarstwy przez

cząsteczki surfaktantu i ich adsorpcją na powierzchni. Powstająca mieszana monowarstwa jest jednak nietrwała.

Po dodaniu LZ pod monowarstwę (Rys. 3), przy ciśnieniu powierzchniowym 10 mN/m, wartość A/A_0 nieznacznie wzrosła, po czym nastąpiła jej stabilizacja przy $A>A_0$, co świadczy o zahamowaniu naturalnej relaksacji monowarstwy OA i może dowodzić adsorpcji wstrzykniętego białka na powierzchni subfazy. Co więcej, w efekcie adsorpcji monowarstwa kwasu oleinowego stała się bardziej stabilna. Efekt taki nie wystąpił dla ciśnienia 25 mN/m, gdyż w tych warunkach monowarstwa wykazywała już cechy silnej degradacji. Jednym z czynników stabilizujących film dwuskładnikowy może być powstawanie wiązań chemicznych pomiędzy białkiem a kwasem oleinowym.



Rysunek 3. Krzywe relaksacji monowarstwy OA z dodatkiem lizozymu przy wybranych ciśnieniach powierzchniowych wobec odniesienia

Wykonane badania dowodzą, że metoda Langmuira jest techniką odpowiednią do wytwarzania monowarstw kwasu oleinowego (nawet w warunkach wysokiej temperatury subfazy) i pozwala na badania oddziaływań filmu OA z innymi związkami.

Relaksacja monowarstwy utworzonej jedynie z cząsteczek kwasu oleinowego wykazuje tendencję do zmniejszania się powierzchni przypadającej na molekułę w czasie, co prowadzi do degradacji filmu. Natomiast dodanie pod monowarstwę surfaktantu lub białka wywiera znaczący wpływ na przebieg krzywych relaksacji. W przypadku obu substancji najsilniejszy efekt obserwowano przy niskich ciśnieniach powierzchniowych, jednak mechanizm relaksacji układu OA – białko okazał się całkowicie odmienny od układu OA – surfaktant. Dodatek lizozymu doprowadził do ustabilizowania powierzchni przypadającej na cząsteczkę w czasie, co może świadczyć o trwałym wiązaniu białka w monowarstwie.

Niniejsza praca została sfinansowana z projektu badawczego Narodowego Centrum Nauki nr NCN nr 2017/01/X/ST4/00242.

Literatura:

[1] I. Żak, *Chemia medyczna* (2001) Śląska Akademia Medyczna, Rozdział 11, 177 – 197

[2] E. Gajda, G. Bugla-Płoskońska (2014) *Lizozym – występowanie w przyrodzie, właściwości biologiczne i możliwości zastosowań*, Postepy Hig Med Dosw 68:1501-1515

[3] M. Zimecki, J. Arytm (2005) *Właściwości terapeutyczne białek i peptydów z siary i mleka*, Postepy Hig Med Dosw. 59:309-323

[4] J. Lis, M. Orczyk-Pawłowicz, I. Kątnik-Prastowska (2013) *Białka mleka ludzkiego zaangażowane w procesy immunologiczne*, Postepy Hig Med. Dosw 67:529 – 547

[5] A. Mossberg, K. Hun Mok, L. A. Morozov-Roche, C. Svanborg (2010) *Structure and function of human a-lactalbumin made lethal to tumor cells (HAMLET)-type complexes*, FEBS Journal, 177:4614 – 4625

[6] J. Ho, A. Rydström, M. Trullson (2012) *HAMLET: functional properties and therapeutic potential*, Future Oncology, 8:1301 – 1313

[7] K. Wilhelm, A. Darinskas, W. Noppe (2009) *Protein oligomerization induced by oleic acid at the solid-liquid interface – equine lysozyme cytotoxic complexes*, FEBS J. 276(15), 3975-3989

CHEMIA BIOORGANICZNA - KOMUNIKAT

REOLOGIA W BADANIACH UKŁADÓW OPARTYCH NA EUDRAGITACH I NIESTEROIDOWYCH LEKACH PRZECIWZAPALNYCH

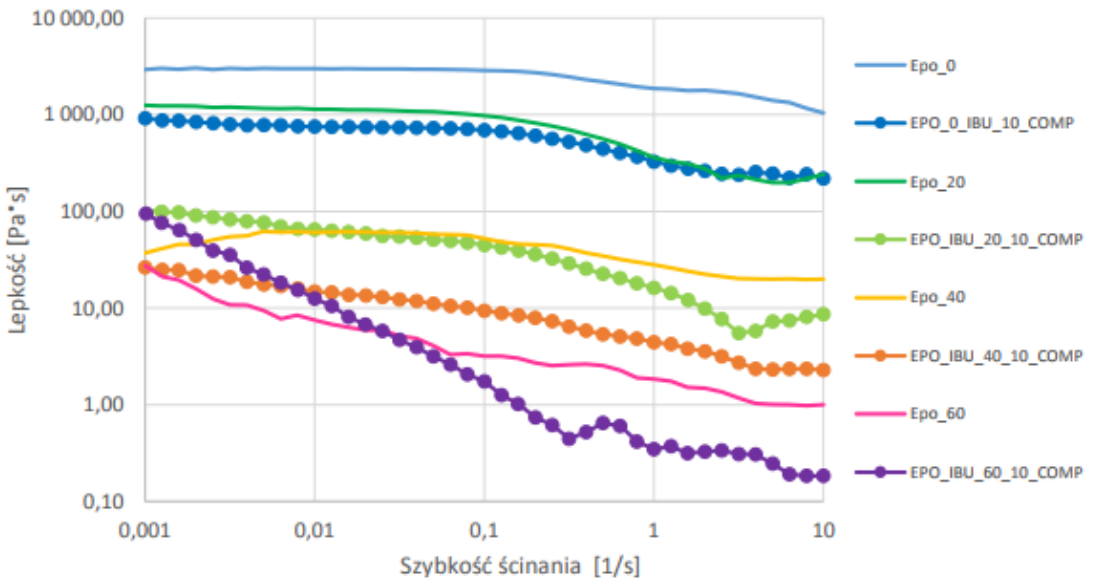
Kinga Olejniczak*, Ewa Andrzejewska

Zakład Polimerów/ Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4 60-965 Poznań
** e-mail: kinga.a.olejniczak@doctorate.put.poznan.pl*

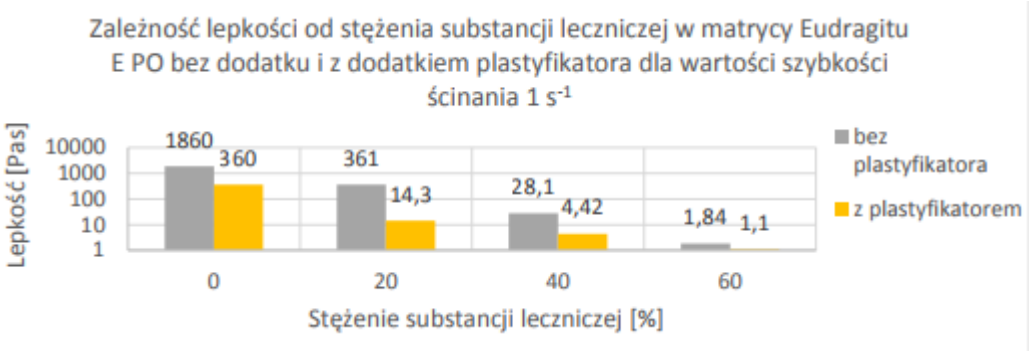
Abstrakt: W niniejszej pracy określono właściwości reologiczne układu matryca-lek-plastyfikator, niezbędnych do określenia parametrów przetwórstwa w procesie produkcji leków metodą wytłaczania gorącego stopu. Jako modelowy lek z grupy NLPZ (niesteroidowych leków przeciwzapalnych) zastosowano Ibuprofen. Wybrane do badań matryce polimerowe to Eudragity typu: E PO, L 100, S 100, RL PO i RS PO. Jako plastyfikator / środek poślizgowy wykorzystano Compritol 888 ATO.

Zastosowanie technologii hot-melt extrusion oferuje wiele zalet w stosunku do konwencjonalnych technik wytwarzania leków. Jest to metoda bezrozpuszczalnikowa, zapewnia możliwość ciągłego przetwórstwa, wymaga mniejszej liczby etapów podczas przetwarzania i przyczynia się do poprawy biodostępności substancji leczniczej [1]. Jednakże istnieje również kilka ograniczeń, takich jak: konieczność pracy w wysokich temperaturach, co uniemożliwia zastosowanie związków nietrwałych termicznie, czy też ograniczona liczba polimerów termostabilnych, która może być użyta w formulacji z wrażliwym API [2].
W pracy zastosowno Eudragity, które znalazły szerokie zastosowanie w technologii produkcji preparatów leczniczych. Właściwości fizykochemiczne są określone przez grupy funkcyjne, które determinują ich zastosowanie [3]. Są wykorzystywane szczególnie w technologii sporządzania granulatów, w tym peletek, a także w procesie tabletkowania. Polimetakrylany mogą tworzyć otoczkę ochronną, bądź wchodzić w skład tabletki, tworząc w ten sposób matryce [4].
Celem pracy było zbadanie właściwości reologicznych układów Eudragit-Ibuprofen, pod kątem możliwości wykorzystania procesu wytłaczania gorącego stopu (Hot Melt Extrusion) do przetwórstwa charakteryzowanych mieszanin. Do badań zastosowano polimery - Eudragity: E PO, L 100, S 100, RL PO i RS PO, które łączono z modelowym lekiem – Ibuprofenem, bez dodatku lub z dodatkiem plastyfikatora / środka poślizgowego - Compritolu 888 ATO.
W toku pracy otrzymano tabletki metodą prasowania. Układy przygotowywano w dwóch wariantach. Pierwszą serię stanowiła substancja czynna z matrycą polimerową, drugą serię – substancja czynna, matryca polimerowa i stały, 10% dodatek plastyfikatora w stosunku do całego układu. Następnie przeprowadzono analizę TGA. Ma ona szczególne zastosowanie w procesach, w których stosuje się wysokie temperatury, bowiem często optymalny program temperaturowy, który wyznaczono dla danego procesu, może przyczyniać się jednocześnie do degradacji wrażliwej substancji czynnej. Kolejno scharakteryzowano właściwości termiczne (temperatury charakterystyczne) dla analizowanych układów. Przeprowadzono też analizę reologiczną, a uzyskane wyniki mogą posłużyć jako dane do określenia parametrów procesu w metodzie wytłaczania gorącego stopu. W trakcie badań ustalono, że Ibuprofen powoduje poprawę przetwarzalności matryc polimerowych Eudragitu RL, RS i E PO. Mniejsze lepkości układów polimer/lek niż sam polimer wskazują na to, że lek rozpuszcza się w matrycy. Ponadto ustalono, że dla wszystkich analizowanych kompozycji z Eudragitami Ibuprofen znacząco obniża temperaturę zeszklenia. Lek wpływa więc na układy plastyfikująco. Wprowadzenie plastyfikatora do kompozycji

spowodowało obniżenie wartości Tg i uzyskanie mniejszych lepkości, co pozytywnie wpływa na właściwości przetwórcze (Rys. 1 i Rys. 2).



Rysunek 1. Wykres zmian lepkości w funkcji szybkości ścinania dla Eudragitu E PO + plastyfikator oraz układów 20 %, 40%, 60% zawartości leku w matrycy E PO i plastyfikatorem



Rysunek 2. Zależność lepkości od stężenia substancji leczniczej w matrycy Eudragitu E PO bez dodatku i z dodatkiem plastyfikatora dla wartości szybkości ścinania 1 s^{-1}

Przeprowadzone badania dowodzą, że polimer Eudragit EPO, RLPO oraz RSPO plastyfikowane Compritolem 888 ATO mogą być stosowane jako matryca w systemach kontrolowanego dostarczania leków otrzymywanych za pomocą metody hot-melt extrusion. Ważny jest odpowiedni dobór stężenia leku, gdyż w znaczący sposób wpływa na temperaturę zeszklenia matrycy. Z kolei Eudragity L i S są trudne do przetwarzania metodą Hot Melt Extrusion ze względu na zbyt wysoką temperaturę zeszklenia

Literatura:

[1] R. Tiwari, Patil , M. Repka, Contribution of hot-melt extrusion technology to advance drug delivery in the 21st century, Expert Opinion Drug Delivery, 2016, 13, 3, 451-64.
[2] H. Solanki, K. Patil, S. Gohel, V. Prajapati, G. Jani, Hot melt extrusion : An emerging technology in pharmaceuticals, World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, 2015, 4, 404-423.
[3] Praca zbiorowa pod redakcją R.C Rowe, P. Sheskey, M. Quinn, Handbook of Pharmaceutical Excipients, Pharmaceutical Press, Londyn, 2009, 525-532.
[4] S. Kadian, S. Harikumar, Eudragit and its Pharmaceutical Significance, 2009, https://www.researchgate.net/publication/228097715_Eudragit_and_its_Pharmaceutic al_Significance [27.10.2017]

CHEMIA BIOORGANICZNA - KOMUNIKAT

NOWE NANOKOMPOZYTY POSS Z DOKSORUBICYNĄ/DAUNORUBICYNĄ O POTENCJALNYM ZNACZENIU W TERAPII PRZECIWNOWOTWOROWEJ

Kinga Piórecka*, Włodzimierz A. Stańczyk, Urszula Steinke, Monika Marcinkowska

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi, Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź
[4] Katedra Biofizyki Ogólnej, Uniwersytet Łódzki, Pomorska 141/143, 90-236 Łódź
** kgradzin@cbmm.lodz.pl*

Abstrakt: Podawanie leków przeciwnowotworowych związane jest z niepożądanymi skutkami ubocznymi. Dlatego medycyna proponuje nowe rozwiązania tego problemu. Sprzęganie doksorubicyny (DOX) oraz daunorubicyny (DAU) z modyfikowanymi poliedrycznymi silseskwioksanami POSS może doprowadzić do zwiększonej absorbcji w komórkach nowotworowych oraz ułatwić transport leku do miejsc docelowych. POSS to trójwymiarowe struktury hybrydowe stanowiące zróżnicowaną grupę oligosiloksanów. Rozmiary nanometrowe POSS oraz możliwość funkcjonalizacji sprawiają, że znalazły one zastosowanie w biomedycynie. Praca przedstawia syntezę nowych nanokompozytów POSS-DOX i POSS-DAU oraz badania spektroskopowe służące do badania przebiegu tych reakcji.

Sprzęganie doksorubicyny lub daunorubicyny z POSS wymaga wcześniejszego modyfikowania leków. W związku z tym przeprowadzono reakcje utworzenia funkcjonalizowanych pochodnych karboksylowych daunorubicyny i doksorubicyny (SAMDAU i SAMDOX) oraz pochodnych zawierających wiązanie podwójne (UAMDOX) oraz potrójne (HAMDOX) [1]. Za pomocą spektroskopii NMR możliwa była analiza zajścia reakcji oraz opisanie kompletnych przesunięć chemicznych dla funkcjonalizowanych antracyklin w oparciu o widma ^{1}H NMR, ^{13}CNMR oraz ^{1}H-^{1}H COSY. Te nowe pochodne stanowią ważne konjugaty leków przeciwnowotworowych, które umożliwiają sprzężenie z poliedrycznymi silseskwioksanami POSS [2]. Celem było nie tylko stworzenie połączeń POSS-lek, ale także skonstruowanie nonokompleków rozpuszczanych w wodzie. W tym celu sprzęgano POSS zawierający grupy $NH_3^+Cl^-$ z pochodnymi karboksylowymi leków w odpowiedniej proporcji oraz reakcja tych związków z biotyną jako tzw. czynnikiem kierującym. Wykorzystano również HAMDOX w reakcji „click" z modyfikowaną POSS zawierającą grupy azydkowe oraz rozpuszczalny w wodzie PEG. Badania spektroskopii fluorescencji pozwoliły na zbadanie uwalniania się leków z kompleksów POSS-lek. Również niezwykle ważne dla współczesnej nauki są badania umożliwiające określić jednoznacznie zajście reakcji chemicznej. Dla tak skomplikowanych związków stanowiących połączenie POSS-DOX lub POSS-DAU (będące mieszaniną zawierającą w różnym stopniu podstawiony nośnik przez leki) bardzo pomocne stały się właśnie badania spektroskopii NMR.

Literatura:

[1] K. Piorecka, W.A. Stanczyk, M. Florczak *Tetrahedron Letters* (2017), 152-155
[2] K. Piorecka, E. Radzikowska, J. Kurjata, K. Wijas, W.A. Stanczyk *New J. Chem.* (2005), 7(4):12-18

CHEMIA BIOORGANICZNA - KOMUNIKAT

POCHODNE KOFEINY JAKO ANTYOKSYDANTY

Arleta Sierakowska [1]*, Beata Jasiewicz[1], Lucyna Mrówczyńska[2]

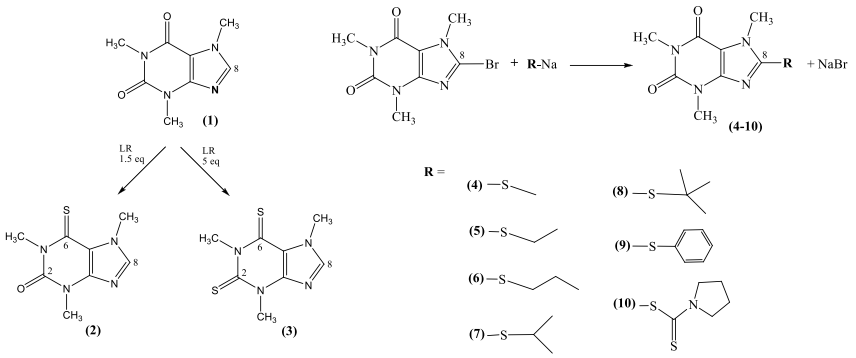
[1] Pracownia Chemii Związków Heterocyklicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
[2] Instytut Biologii Eksperymentalnej, Zakład Biologii Komórki, Wydział Biologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 89, 61-614 Poznań
** e-mail: asierak@amu.edu.pl*

Abstrakt: Celem badań była synteza nowych pochodnych kofeiny oraz analiza ich właściwości antyoksydacyjnych. Wszystkie nowo otrzymane związki zostały scharakteryzowane spektroskopowo. Aktywność antyoksydacyjną pochodnych kofeiny określono wykorzystując standardowe testy chemiczne oraz system komórkowy *in vitro* poprzez wyznaczenie dla każdej z nich stopnia inhibicji hemolizy oksydacyjnej wywołanej standardowymi induktorami. Cytotoksyczność nowych związków wyznaczono jako stężenie związku wywołujące hemolizę 50% erytrocytów ludzkich oraz stężenie indukujące śmierć komórek na drodze apoptozy lub nekrozy.

Kofeina (**1**) (1,3,7-trimetyloksantyna) jest alkaloidem purynowym znajdującym się w wielu surowcach roślinnych znanym ze swoich właściwości antyoksydacyjnych. Wydajność działania kofeiny jako antyoksydanta porównuje się do skuteczności działania glutationu (najbardziej efektywny przeciwutleniacz). Posiada ona także zdecydowanie wyższy potencjał antyoksydacyjny niż kwas askorbinowy [1]. Stres oksydacyjny w komórkach organizmu jest zaburzeniem równowagi między potencjałem oksydacyjnym, a statusem antyoksydacyjnym. Powodem występowania takiego stanu jest wysokie stężenie reaktywnych form tlenu (RFT) [2]. Konsekwencją obecności RFT w organizmie człowieka są między innymi uszkodzenia błon komórkowych, zmiany strukturalne i funkcjonalne białek enzymatycznych i nieenzymatycznych oraz poważne ubytki w strukturze DNA. Zmodyfikowanie przez RFT struktury biologiczne obecne w żywym organizmie powodują naruszenie naturalnej homeostazy komórek nerwowych, co prowadzi do ich apoptozy lub nekrozy [3]. RFT są odpowiedzialne za choroby neurodegeneracyjne takie jak choroba Alzheimera oraz choroba Parkinsona [4]. Wykazano, że kofeina zapobiega apoptozie limfocytów indukowanej promieniowaniem jonizującym. Jest w stanie zneutralizować działanie rodnika hydroksylowego, tlenu singletowego czy też rodników nadtlenkowych odpowiedzialnych za peroksydację wielonienasyconych kwasów tłuszczowych [1]. Może obniżać ryzyko zachorowań na chorobę Alzheimer [5] oraz Parkinsona [6]. Szerokie spektrum właściwości biologicznych kofeiny sprawia, że wiele grup badawczych skupia swoją uwagę na uzyskaniu nowych pochodnych o lepszych właściwościach antyoksydacyjnych. Wpisując się w ten nurt badań, dokonaliśmy syntezy kilkudziesięciu pochodnych kofeiny. Wszystkie otrzymane pochodne zostały scharakteryzowane spektroskopowo. Określono także ich cytotoksyczność względem erytrocytów ludzkich oraz aktywność antyoksydacyjną, którą oparto na ocenie aktywności przeciwrodnikowej związku jako zdolności zmiatania wolnego rodnika 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazolu (DPPH) oraz zdolności redukowania jonów Fe^{+3} do Fe^{+2} i chelatowania jonów żelaza (Fe^{2+}). Istotnym elementem prowadzonych badań było również określenie właściwości protekcyjnych pochodnych kofeiny względem błony czerwonych komórek krwi eksponowanych na działanie czynników wywołujących stres oksydacyjny.

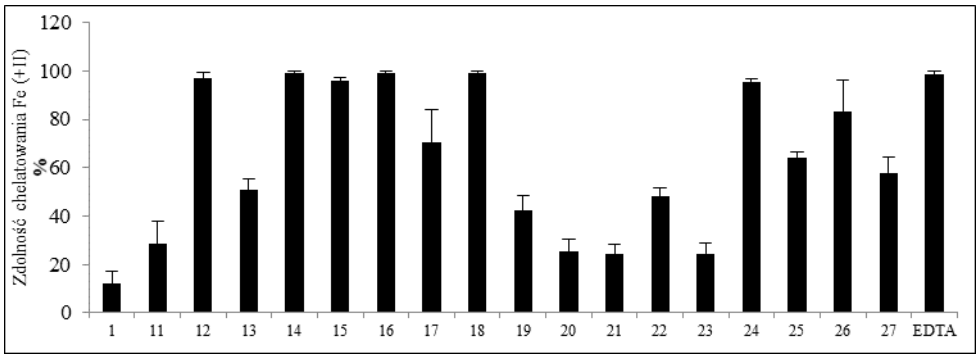
Pierwszą grupę pochodnych kofeiny stanowią pochodne siarkowe (**2-10**). Fenylowe pochodne kofeiny zawierające w swojej strukturze atom siarki należą do ważnych związków chemicznych o właściwościach

farmakologicznych. Są także skutecznymi inhibitorami MAO [7]. 6-Tiokofeinę (**2**) i 2,6-ditiokofeinę (**3**) otrzymano w reakcji kofeiny z odczynnikiem Lawessona (LR), natomiast związki **4-10** w reakcji 8-bromokofeiny z solami tioalkilo- lub tioarylowymi. (Schemat 1).



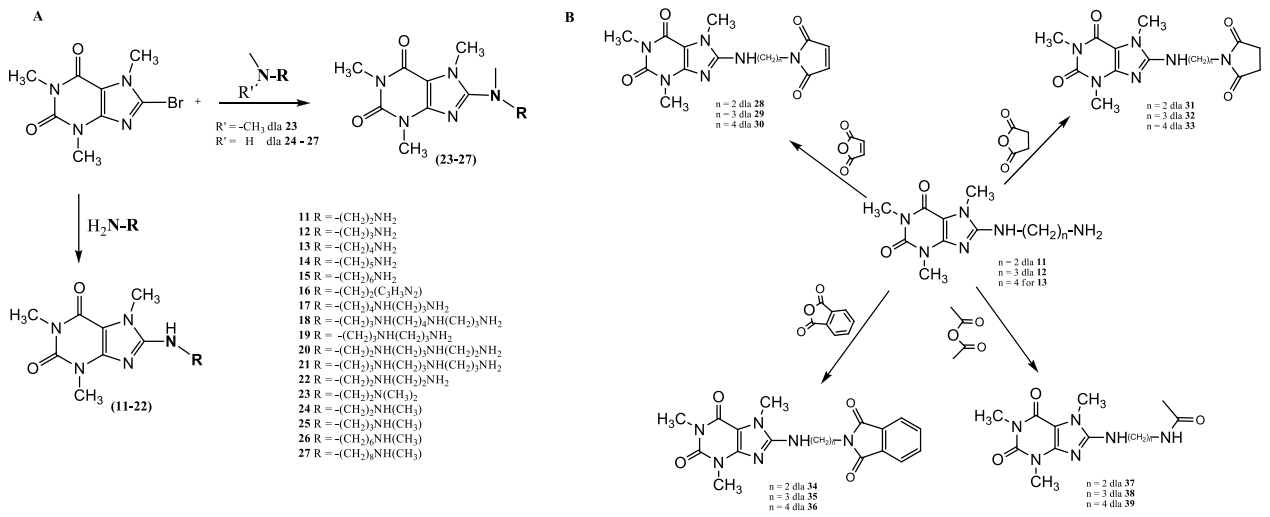
Schemat 1.

Najlepsze właściwości antyoksydacyjne wykazuje pochodna **10** – związek zawierający w swojej strukturze grupę pirolidynoditiokarbaminową. Najlepsze właściwość protekcyjne wykazują związki **2**, **3** i **10**. 6-Tiokofeina i 2,6-ditiokofeina posiadają właściwości protekcyjnie znacznie wyższe niż jeden ze standardów – BHT, a aktywność pochodnej **10** jest porównywalna z aktywnością Troloxu i przewyższa ponad dwukrotnie aktywność BHT [8]. Kolejną zsyntetyzowaną grupą związków były di- i poliaminowe pochodne kofeiny (Schemat 3A). Aminy i poliaminy występują naturalnie w naszym organizmie odgrywając istotną rolę biologiczną. Wykazują również zdolność do zmiatania wolnych rodników.
Najwyższy potencjał redukcyjny jonów żelaza Fe^{+3} do Fe^{+2} wykazały pochodne **15**, **20-22**. Obliczona wartość potencjału redukcyjnego tych związków, stanowi ~50% wartości potencjału redukcyjnego Troloxu oraz ~70% aktywności BHT. Wprowadzenie do cząsteczki kofeiny łańcucha di- lub poliaminowego spowodowało wzrost zdolności chelatowania jonów Fe^{+2} otrzymanych związków w porównaniu z aktywnością chelatującą wyjściowej kofeiny. Najwyższą zdolność chelatowania jonów żelaza wykazują pochodne **12**, **14-16**, **18 i 24** (Schemat 2).



Schemat 2.

Najlepsze właściwość protekcyjne względem erytrocytów ludzkich poddanych działaniu AAPH wykazują pochodne **11** i **13**. Wartość aktywności protekcyjnej tych związków stanowi ~80% wartości aktywności protekcyjnej związku referencyjnego jakim jest Trolox i jest ponad 2,5 razy większa niż wartość aktywności protekcyjnej BHT.
Reakcję wybranych pochodnych diaminowych kofeiny z bezwodnikami kwasowymi (maleinowy, ftalowy, bursztynowy oraz octowy) wykorzystano do otrzymania kolejnej grupy związków (Schemat 3B).



Schemat 3.

Pochodne **28-39** wykazują aktywność chelatującą wobec jonów Fe^{2+} wynoszącą co najmniej 50% aktywności EDTA, standardowego czynnika chelatującego. Wartości aktywności chelatującej są zależne od struktury związku: zarówno od rodzaju użytego do syntezy bezwodnika, jak i od długości łańcucha alkilowego. Największą aktywność chelatującą wykazały pochodne **29**, **30**, **35** i **39**. Na uwagę zasługuje fakt, że wartość aktywności chelatującej związku **29** jest wyższa od wartości aktywności chelatującej EDTA. Najlepsze właściwości protekcyjne względem erytrocytów ludzkich poddanych działaniu AAPH wykazują pochodne **29**, **32**, **35**, **37**, **39**. Wartość aktywności protekcyjnej tych związków stanowi ~80% wartości aktywności protekcyjnej związku referencyjnego jakim jest Trolox. Dla pochodnej **38** aktywność protekcyjna względem erytrocytów ludzkich jest znacznie wyższa niż dla związku referencyjnego.

Podsumowując, prowadzone przez nas badania pokazują w jaki sposób modyfikacja cząsteczki kofeiny wpływa na aktywność biologiczną otrzymanych pochodnych. Otrzymane związki wykazują znaczącą aktywność antyoksydacyjną oraz stanowią grupę dobrych inhibitorów stresu oksydacyjnego.

Literatura:

[1] T. P. Devasagayam, J. P. Kamat, H. Mohan, P. C. Kesavan (1996) *Caffeine as an antioxidant: inhibition of lipid peroxidation induced by reactive oxygen species*, Biochim Biophys Acta 1282(1):533-560

[2] G. Bartosz (2006) *Druga twarz tlenu. Wolne rodniki w przyrodzie*, PWN, Warszawa

[3] A. Law, S. Gauthier, Quirion R. Brain Res Rev (2001) *Say NO to Alzheimer's disease: the putative links between nitric oxide and dementia of the Alzheimer's type*, Brain Res Brain Res Rev 35(1):73-96

[4] J. Stoian, A. Oros, E. Moldoveanu (1996) *Apoptosis and free radicals*, Biochem Mol Med 59(2):93 – 97

[5] M. H. Eskelinen, M. Kivipelto (2010) *Caffeine as a protective factor in dementia and Alzheimer's disease*, J Alzheimer's Dis 20(21):S167-174

[6] E. Floride, M. Foller , M. Ritter, F. Lang (2008) *Caffeine Inhibits Suicidal Erythrocyte Death*, Cell Phys Biochem 22:253-260

[7] H. P. Booysen, C. Mooral, G. Terre'Blanche, A. Petzer, J. J. Bergh, J. P. Petzer (2011) *Thio- and aminocaffeine analogues as a inhibitors of human monoamine oxidase*, Bioorg Med Chem 19(24):7507-7518

[8] B. Jasiewicz, Sierakowska A., Wandyszewska N., Warżajrtis, Rychlewska U., Wawrzyniak R., Mrówczyńska L. (2016) *Antioxidant properties of thio-caffeine derivatives: identification of the newly synthesized 8-[(pyrrolidin-1ylcarbonothioyl)sulfanyl]caffeine as antioxidant and highly potent cytoprotective agent*, Bioorg Med Chem Letters 26(16):3994-3998

CHEMIA BIOORGANICZNA - KOMUNIKAT

CIECZE JONOWE JAKO ZWIĄZKI ZWIĘKSZAJĄCE AKTYWNOŚĆ I STABILNOŚĆ ENZYMÓW

Anna Szelwicka*, Magdalena Markiton, Alina Brzęczek-Szafran, Anna Chrobok*

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Politechnika Śląska, ul.Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice
** e-mail:anna.chrobok@polsl.pl*

Abstrakt: Ciecze jonowe, będące nowoczesnymi, projektowalnymi rozpuszczalnikami, nabierają coraz większego znaczenia w syntezie organicznej. Jest to spowodowane ich właściwościami, takimi jak występowanie w ciekłym stanie skupienia w szerokim zakresie temperatur, zaniedbywalna prężność par oraz niepalność. Mogą one stanowić medium reakcji prowadzonej z wykorzystaniem biokatalizatora bądź też pełnić funkcję stabilizującą enzym w reakcji. Procesy takie charakteryzują się łagodnymi warunkami, wysoką regio-, stereo- oraz enancjoselektywnością, a także zmniejszeniem lub całkowitym ograniczeniem stosowania rozpuszczalników organicznych. W pracy skupiono się na sposobach zwiększania stabilności enzymów w cieczach jonowych, omawiając metody modyfikacji enzymu lub środowiska reakcyjnego. Do sposobów zwiększenia stabilności enzymu zalicza się, np. jego immobilizację na stałym nośniku, zastosowanie układu zol-żel czy formowanie usieciowanych agregatów enzymów. Możliwe jest także prowadzenie procesu w mikroemulsji typu woda w cieczy jonowej czy też stosowanie dodatków zwiększających stabilność enzymu.

Prace nad zastosowaniem enzymów w roli katalizatorów reakcji chemicznych są coraz bardziej intensyfikowane. Jest to spowodowane licznymi regulacjami dotyczącymi ochrony środowiska naturalnego oraz dążeniem do zmniejszenia energochłonności procesów. Procesy prowadzone enzymatycznie pozwalają na stosowanie łagodnych warunków reakcji (ciśnienie atmosferyczne, temperatura bliska pokojowej), charakteryzują się ponadto wysoką chemo-, regio- oraz enancjoselektywnością, a także obniżoną ilością szkodliwych odpadów lub całkowitym ich brakiem. Enzymy w roli katalizatorów pozwalają na uniknięcie stosowania w procesie metalicznych katalizatorów, których maksymalne stężenie w produktach jest określane poprzez restrykcyjne normy. Zastąpienie w procesie związków metali biokatalizatorem pozwala na uniknięcie konieczności stosowania drogiej aparatury odpornej na środowisko kwasowe lub zasadowe.

Zwiększenie stabilności enzymów: Pomimo licznych zalet enzymy są bardzo wrażliwe na zmianę parametrów w procesie, takich jak: temperatura, pH czy ciśnienie. W wyniku mieszania i wykonywania innych operacji jednostkowych można spowodować uszkodzenia mechaniczne enzymu. Wszystko to sprawia, że zawrót katalizatora do kolejnych cykli reakcji lub stosowanie go w procesach ciągłych jest często niemożliwe, co jest niepożądane z punktu widzenia ekonomii procesu [1]. W celu uporania się z problemem niskiej stabilności biokatalizatora, zastosować można jedną z metod modyfikujących enzym lub środowisko reakcyjne. Do sposobów zwiększania stabilności enzymów poprzez ich modyfikację zalicza się: ich immobilizację na stałym nośniku, inkluzję, np. poprzez zastosowanie układu typu zol-żel czy formowanie usieciowanych agregatów enzymu (tzw. CLEAs – z ang. *cross-linked enzyme aggregates*). Środowisko reakcyjne, które często działa dezaktywująco na enzym, również można modyfikować. Skuteczną techniką zwiększania stabilności enzymów w środowisku organicznego rozpuszczalnika jest prowadzenie procesu w układzie mikroemulsji typu woda w oleju (w/o) lub mikroemulsji typu woda w cieczy jonowej (w/IL). Stosuje się także dodatki zwiększające stabilność

biokatalizatora lub umożliwiające łatwą separację produktu, immobilizację enzymu w cieczy jonowej czy modyfikację struktury cieczy jonowej, gdy jest ona stosowana jako rozpuszczalnik w procesie [2].

Ciecze jonowe: Ciecze jonowe (z ang. *ionic liquids* - ILs) to sole o temperaturze topnienia poniżej 100ºC, posiadające całkowicie jonową strukturę, w skład której wchodzą asymetryczne organiczne kationy i organiczne lub nieorganiczne aniony. Ciecze jonowe posiadają szereg zastosowań, do których można zaliczyć, np. ciekłe kryształy, elektrolity, środki smarne, składniki uszlachetniające paliwa czy media grzewcze i chłodzące. W procesach przemysłowych ciecze jonowe mogą być stosowane jako absorbenty, czynniki ekstrakcyjne, rozpuszczalniki, katalizatory czy dodatki stabilizujące katalizator. [3] W ostatnich latach zainteresowanie tymi związkami gwałtownie wzrosło, powstały także pierwsze instalacje wykorzystujące ILs w praktyce przemysłowej (procesy BASIL, Iso Alky i Hycapure Hg, a także liczne instalacje pilotowe). Ciecze jonowe mogą być stosowane jako rozpuszczalnik lub czynnik zwiększający stabilność enzymów w procesach chemicznych. [4]

Sposoby stabilizacji enzymu w cieczy jonowej: Z uwagi na wrażliwość enzymów, w środowisku organicznym wykazują one raczej niską stabilność. Stosuje się więc różne techniki stabilizacji enzymu, które polegają na modyfikacji enzymu lub środowiska reakcyjnego.

Stabilizacja enzymu poprzez jego modyfikację: W celu zwiększenia stabilności enzymów w procesach chemicznych można poddawać je różnym modyfikacjom. Jedną z technik zwiększających stabilność enzymu jest immobilizacja. Unieruchomienie enzymu poprzez immobilizację ułatwia wydzielenie katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej, zwiększa jego stabilność, jednocześnie zmniejszając jego wrażliwość na zmiany parametrów procesu. Do metod immobilizacji zalicza się: przywiązanie enzymu do stałego nośnika, pułapkowanie (inkluzję) oraz sieciowanie. Enzym może zostać osadzony na stałym nośniku np. na drodze adsorpcji fizycznej lub poprzez adsorpcję chemiczną. Oddziaływania fizyczne są znacznie słabsze od chemicznych, przez co znacznie łatwiej jest usunąć z powierzchni nośnika enzym stanowiący fazę aktywną. W roli stałego nośnika wykorzystywane są polimery naturalne polimery syntetyczne lub materiały nieorganiczne. [5] Enzymy immobilizowane na stałym nośniku znajdują zastosowanie w reakcjach prowadzonych w cieczach jonowych, takich jak utlenianie, estryfikacja czy transestryfikacja [6],[7].

Inną techniką zwiększania stabilności enzymu jest pułapkowanie, czyli inkluzja, która polega na zamykaniu komórek w matrycy polimeru. Stosuje się takie matryce jak żywice epoksydowe, poliakrylamid czy matryca na bazie krzemionki wytwarzana metodą zol-żel. Enzymy można uwięzić w żelach, mikrokapsułkach lub we włóknach. Ta technika immobilizacji posiada szereg zalet, m.in. szybkość wykonania, nikłą szansę na zmianę konformacji enzymu oraz stosowanie łagodnych warunków [5]. Ta technika zwiększania stabilności enzymów również jest wykorzystywana w reakcjach z zastosowaniem cieczy jonowych [8].

Sieciowanie enzymu wykonuje się, stosując bifunkcyjne czynniki sieciujące, dzięki czemu pomiędzy cząsteczkami enzymów wytwarzane są wiązania kowalencyjne. Korzystnym rozwiązaniem jest unieruchomienie jedynie monowarstwy enzymu, otrzymując CLECs (usieciowane kryształy enzymów) czy CLEAs (usieciowane agregaty enzymów). Czynniki sieciujące mogą jednak wpływać na zmniejszenie aktywności enzymów na drodze denaturacji czy modyfikacji strukturalnych [5, 9].

Stabilizacja enzymu poprzez modyfikację cieczy jonowej: Środowisko organiczne często działa szkodliwie na enzymy, które wykazują w nim niską stabilność. Wzrost stabilności enzymów w środowisku cieczy jonowych można osiągnąć prowadząc proces np. metodą mikroemulsji typu woda w cieczy jonowej. Układ taki można sobie wyobrazić jako krople wody zawieszone w niepolarnej cieczy jonowej, wewnątrz których znajduje się otoczony surfaktantami enzym. Faza wodna oraz surfaktanty chronią biokatalizator przed bezpośrednim kontaktem z cieczą jonową [3]. W takim układzie prowadzono

reakcje enzymatyczne, takie jak: estryfikacja, hydroliza, oligomeryzacja czy utlenianie. Jako biokatalizator wykorzystywane są najczęściej lipazy [10],[11].

Inną z metod modyfikacji środowiska reakcyjnego, tak by stało się ono bardziej przyjazne enzymom, jest stosowanie dodatków zmieniających właściwości cieczy jonowych. W tej roli mogą być stosowane rozpuszczalniki organiczne, które zmniejszają lepkość cieczy jonowych, ponieważ zbyt wysoka lepkość środowiska reakcyjnego utrudnia transport masy i ciepła. Wprowadzenie dodatkowego niepolarnego rozpuszczalnika może zwiększyć rozpuszczalność niepolarnych reagentów w cieczy jonowej [3]. Takie rozwiązanie jest stosowane w procesach estryfikacji, transestryfikacji czy acylowania [12],[13].

Wykorzystanie cieczy jonowych nie musi sprowadzać się do rozpuszczania reagentów. ILs mogą być wykorzystane także jako czynniki stabilizujące enzymy. Ciecz jonowa może być przywiązana do stałego nośnika, po czym na tak funkcjonalizowanej IL immobilizowany jest enzym. Można zastosować także technikę powlekania enzymu cieczą jonową. [3] Rozwiązania takie znajdują zastosowanie w procesach estryfikacji, transestryfikacji czy glicerolizy [14],[15].

Podsumowanie: Enzymatyczne reakcje w cieczach jonowych stanowią alternatywę dla klasycznie prowadzonych procesów. Ich zastosowanie w przemyśle niesie ze sobą wiele korzyści, takich jak ograniczenie ilości odpadów czy zmniejszenie energochłonności procesu, wpisując się doskonale w trendy *zielonej chemii*. Zastosowanie enzymów w roli katalizatorów niesie ze sobą konieczność stabilizacji, w przeciwnym razie biokatalizator ulega szybkiej dezaktywacji w ILs. W literaturze opisano wiele rozwiązań umożliwiających zwiększenie stabilności enzymu w cieczy jonowej, które przytoczono w niniejszym tekście.

Literatura:

[1] http://novozymes.com, dostęp 1.10.2017 r.
[2] H. Zhao (2010) *Methods for stabilizing and activating enzymes in ionic liquids – a review*, J. Chem. Technol. Biotechnol. 85: 891–907
[3] P. Lozano (2010) *Enzymes in neoteric solvents – from one-phase to multiphase system*, Green Chem. 12: 555–569
[4] N.V. Plechkova, K.R. Seddon (2008) *Applications of ionic liquid in the chemical industry*, *Chem. Soc. Rev.* 37:123–15
[5] M. Moniruzzaman, N. Kamiya, M. Goto (2010) Activation and stabilization of enzymes in ionic liquids, Org. Biomol. Chem. 8: 2887–2899
[6] A. Drożdż, K. Erfurt, R. Bielas, A. Chrobok (2015) *Chemo-enzymatic Baeyer-Villiger oxidation in the presence of Candida Antarctica lipase B and ionic liquids*, New J. Chem. 39:1315-1321
[7] D. Zhang, H. Xu, N. Chen, W. He (2016) *The application of ionic liquids in enzyme immobilization and enzyme modification*, Austin J. Biotechnol. Bioeng. 3(2):1060-1064
[8] K. Kato, S. Nakagaki, M. Nishida, K. Hirao (2011) *Enzyme encapsulation in silica particles prepared using enzyme-assisted sol-gel reactions in ionic liquids*, J. of Ceramic Soc. Of Japan 119(2):140-143
[9] R.A. Sheldon, R.M. Lau, M.J. Sorgedrager, F. van Rantwijk, K. R. Seddon (2002) *Biocatalysis in ionic liquids*, Green Chem. 4:147-151
[11] M. Moniruzzaman, N. Kamiya, M. Goto (2009) *Biocatalysis in water-in-ionic liquid microemulsions: A case study with horseradish peroxidase*, Langmuir 25:977–982
[12] F. Ganske, U.T.Bornscheuer (2005) *Lipase-catalyzed glucose fatty acid esters synthesis in ionic liquid*, Org. Lett. 7(14):3097-3098
[13] F. Contesini, P. de Oliveira Carvalho (2006) *Esterification of (R,S)-ibuprofen by native and commercial lipases in a two-phase system containing ionic liquids*, Tetrahedron: Asymm. 17:2069-2073
[14] J.K. Lee, M.J.Kim (2002) *Ionic liquid coated enzyme for biocatalysis in organic solvent*, J. of Org. Chem. 67:6845-6847
[15] Z. Guo, Q. Xu (2006) *New opportunity for enzymatic modification of fats and oils*, Chem, Commun. 8(1)54-62

CHEMIA BIOORGANICZNA - KOMUNIKAT

MODYFIKACJA WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNYCH NATYWNEJ ORAZ IMMOBILIZOWANEJ LAKAZY POD WPŁYWEM WIRUJĄCEGO POLA MAGNETYCZNEGO

Agata Wasak[1]*, Radosław Drozd[1], Magdalena Szymańska[1], Rafał Rakoczy[2]

[1] *Katedra Immunologii, Mikrobiologii i Chemii Fizjologicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin*

[2] *Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin*
** e-mail: agata.wasak@zut.edu.pl*

Abstrakt: Lakazy (EC 1.10.3.2) są oksydoreduktazami, posiadającymi ogromny potencjał aplikacyjny. W związku z tym, nieustannie poszukuje się rozwiązań pozwalających na uzyskanie wzrostu ich aktywności oraz modyfikację właściwości katalitycznych. Przełomowe może okazać się zastosowanie pól elektromagnetycznych (PEM) do optymalizacji reakcji enzymatycznych.
Celem badań była analiza wpływu wirującego pola magnetycznego (WPM) na aktywność oraz właściwości katalityczne lakazy w formie natywnej oraz immobilizowanej na modyfikowanym polietylenoiminą nośniku ferromagnetycznym. Otrzymane wyniki sugerują zróżnicowany wzrost aktywności lakazy pod wpływem ekspozycji w WPM, w zależności od zastosowanej formy enzymu, częstotliwości i indukcji magnetycznej pola oraz czasu ekspozycji.

Enzymy są naturalnymi katalizatorami o wysokiej selektywności działania, wytwarzanymi przez organizmy żywe. Biorą one udział we wszystkich najważniejszych procesach życiowych począwszy od replikacji DNA, syntezy białek, a kończąc na szlakach metabolicznych [1]. Ich podstawową funkcją biologiczną jest katalizowanie reakcji chemicznych w określonym kierunku i tempie.
Procesy enzymatyczne są szeroko stosowane w wielu gałęziach przemysłu ze względu na ich szybkie działanie i biodegradowalność oraz oszczędność odczynników i energii w porównaniu do procesów prowadzonych z zastosowaniem katalizatorów chemicznych [2]. Pomimo wielkiego potencjału, stosowanie enzymów w dużej skali w procesach przemysłowych jest niekiedy utrudniane przez ich niską stabilność operacyjną czy też obniżoną aktywność, co wynika z wpływu warunków procesu na ich strukturę molekularną [3]. Nieustannie poszukuje się wydajnych metod pozwalających na podnoszenie stabilności enzymów, co pozwala na rozszerzenie możliwości ich stosowania.
Pola elektromagnetyczne (PEM), w tym pola magnetyczne (PM), mogą wpływać na reakcję, katalizowane przez niektóre klasy enzymów. Wpływ ten zależy od rodzaju pola, jego częstotliwości, indukcji magnetycznej oraz czasu ekspozycji. Obecnie prowadzi się intensywne badania nad wykorzystywaniem różnego rodzaju PM w projektowaniu i optymalizacji reakcji enzymatycznych.
Jednymi z atrakcyjniejszych przemysłowo oksydoreduktaz są lakazy (EC 1.10.3.2). Posiadają one ogromny potencjał aplikacyjny oraz znajdują zastosowanie w: przemyśle chemicznym, spożywczym, tekstylnym, papierniczym (delignifikacja), w syntezach organicznych, przy produkcji biopaliw i bioogniw jako akceptory elektronów oraz w ochronie środowiska lub w procesach bioremediacji i biodegradacji [4]. W związku z tak szerokim ich wykorzystaniem poszukuje się efektywnych metod pozwalających na kontrolę aktywności tych enzymów.
Do dzisiaj nie został poznany dokładny mechanizm oddziaływania pól magnetycznych na aktywność enzymów. Ekspozycja enzymu na zewnętrzne źródło PM może z dużym prawdopodobieństwem

spowodować jego zmiany konformacyjne, mające wpływ na centrum katalityczne, co skutkuje zmianą ich właściwości katalitycznych [5]. Ekspozycja na PM może również wpłynąć na poziom energii kinetycznej niesparowanych elektronów jonów metali w strukturze enzymu. Ponadto zewnętrzne oddziaływanie w postaci PM może zorientować przepływ tych elektronów w cząsteczce enzymu, a następnie w kolejnych cząsteczkach łańcucha reakcyjnego powodując w ten sposób zmiany w tempie i kierunku katalizowanej reakcji [6]. Zastosowanie wspomaganych PM bioreaktorów do modyfikacji oraz optymalizacji reakcji z wykorzystaniem lakaz może okazać się nowym i efektywnym rozwiązaniem prowadzenia procesów technologicznych z zastosowaniem tego typu oraz innych enzymów.

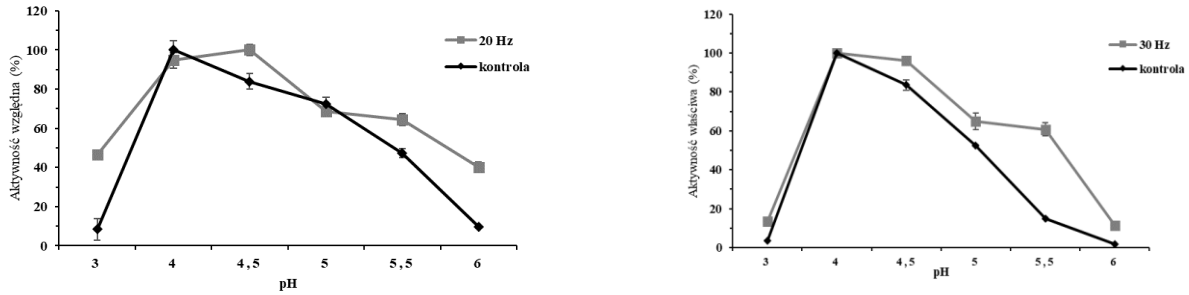
Celem badań była analiza wpływu wirującego pola magnetycznego (WPM) na aktywność oraz właściwości katalityczne lakazy w formie natywnej oraz immobilizowanej na modyfikowanym polietylenoiminą nośniku ferromagnetycznym.

Do badań wykorzystano komercyjny preparat lakazy z *Trametes versicolor* (Sigma). Po wykonaniu badań wstępnych związanych z ustaleniem podstawowych właściwości katalitycznych lakazy, przeprowadzono syntezę nośnika ferromagnetycznego modyfikowanego polietylenoiminą według [7] oraz wykonano proces immobilizacji lakazy na nośniku. Następnie dla obu form enzymu wykonano badania z zastosowaniem reaktora wyposażonego w generator wirującego pola magnetycznego. Przeanalizowano wpływ różnej częstotliwości tego typu pola (zmieniającej się w zakresie od 1 do 50 Hz) i indukcji magnetycznej (6-19 mT) oraz czasu ekspozycji na aktywność i właściwości katalityczne lakazy.

Wyniki wpływu WPM na aktywność natywnej lakazy pokazały statystycznie istotny o 11%, wzrost jej aktywności w stosunku do kontroli, przy ekspozycji na WPM o częstotliwości 10 Hz (15 mT) i 40 Hz (17,5 mT), natomiast dla formy immobilizowanej o 30 % przy ekspozycji na WPM w 30 Hz (17 mT).

Podczas 2 minutowych ekspozycji we wszystkich badanych częstotliwościach, nie zaobserwowano zmiany wartości katalitycznego optimum pH lakazy dla formy natywnej oraz immobilizowanej znajdującego się w pH 4,0. Odnotowano natomiast znaczące wzrosty aktywności względnej dla natywnej form lakazy w pH 3,0 oraz 6,0 (Wykres 1A) oraz formy immobilizowanej w pH 5,5 (Wykres 1B) wynoszące odpowiednio 38% i 31% (ekspozycja w polu o częstotliwości 20 Hz) oraz 46% (dla 30 Hz).

A) B)



Wykres 1. Wpływ wirującego pola magnetycznego na optimum katalityczne pH lakazy w formie natywnej (A) i lakazy immobilizowanej (B) na modyfikowanym polietylenoiminą nośniku ferromagnetycznym. Aktywność wyrażana była w wartościach względnych biorąc za 100% aktywność kontroli

Przeprowadzone analizy wykazały zróżnicowany wpływ WPM na aktywność natywnej oraz immobilizowanej lakazy w zależności od częstotliwości oraz indukcji magnetycznej zastosowanego pola, jak i czasu ekspozycji. Uzyskane wyniki wskazują, że WPM może być zastosowane jako efektywne narzędzie do poprawy efektywności reakcji katalizowanych przez lakazę.

Badania zrealizowano w ramach projektu badawczego finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki, PRELUDIUM 11 (nr grantu 2016/21/N/ST8/02343)

Literatura:

[1] S. Li, X. Yang, S. Yang, M. Zhu, X. Wang (2012). Technology Prospecting on Enzymes : Application , Marketing and Engineering. Computational and Structural Biotechnology 2(3): 1–11.

[2] K. Raman, P. Henning, (2013). Environmental assessment of enzyme use in industrial production e a literature review. Journal of Cleaner Production, 42: 228–240.

[3] J. Choi, S. Han, H. Kim (2015). Industrial applications of enzyme biocatalysis : Current status and future aspects. Biotechnology Advances, 33(7): 1443–1454

[4] C. M. Rivera – Hoyos, E. D., Morales – Álvarez, R. A., Poutou – Piñales, A. M. Pedroza - Rodríguez, R. RodrÍguez - Vázquez, J. M. Delgado - Boada (2013) Fungal laccases. Fungal Biology Reviews 27:67 – 82

[5] S Magaz, E. Calabr (2011). Studying the Electromagnetic-Induced Changes of the Secondary Structure of Bovine Serum Albumin and the Bioprotective Effectiveness of Trehalose by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 6818–6826

[6] W. W. Albuquerque, R. M., Costa, T. S., Fernandes, A. L. Porto (2016) Evidences of the static magnetic field influence on cellular systems. Progress in Biophysics and Molecular Biology 121:16-28.

[7]. L. Xua, L. Yanga, M. Luo, X. Liang, X. Weia, J. Zhao, H. Liua (2011) Reduction of hexavalent chromium by Pannonibacter phragmitetus LSSE-09 coated with polyethylenimine-functionalized magnetic nanoparticles under alkaline conditions. Journal of Hazardous Materials 189:787–793.

CHEMIA BIOORGANICZNA - KOMUNIKAT

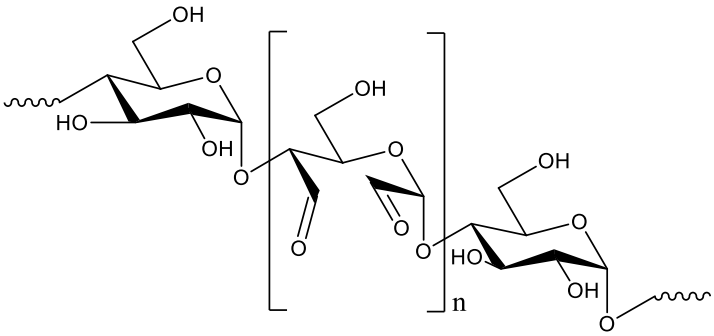
SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA SKROBI DIALDEHYDOWEJ DLA APLIKACJI BIOMEDYCZNYCH

Katarzyna Węgrzynowska-Drzymalska*, Dorota Chełminiak-Dudkiewicz, Marta Ziegler-Borowska, Halina Kaczmarek

Katedra Chemii i Fotochemii Polimerów, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7
** e-mail: kasiawd@doktorant.umk.pl*

Abstrakt: Skrobie ziemniaczana oraz kukurydziana zostały poddane reakcji selektywnego utleniania roztworem nadjodanu sodu w celu otrzymania skrobi dialdehydowej o różnej zawartości grup aldehydowych. Uzyskany materiał scharakteryzowano przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii ATR-FTIR oraz analizy rentgenograficznej. Określono również fotostabilność otrzymanych związków oraz charakter powierzchni otrzymanego materiału za pomocą pomiaru kąta zwilżania oraz obliczenia wartości swobodnej energii powierzchniowej. Udowodniono, że dialdehydowa skrobia kukurydziana zawierała większą zawartość grup aldehydowych i była bardziej fotostabilna niż dialdehydowa skrobia ziemniaczana.

Polisacharydy stanowią ważną klasę biopolimerów, połączonych wiązaniami glikozydowymi, które występują we wszystkich żywych organizmach. Ze względu na zróżnicowaną strukturę oraz właściwości są one interesującym źródłem materiałów, które mogą być wykorzystane w wielu dziedzinach nauki oraz przemysłu. Polisacharydy są biokompatybilne, biodegradowalne, nietoksyczne oraz powszechnie dostępne. Przykładem takiego polisacharydu może być skrobia, stanowiąca niejednorodny chemicznie związek, składający się z nierozgałęzionej amylozy oraz rozgałęzionej amylopektyny [1].
Skrobia dialdehydowa stanowi polimeryczny dialdehyd wytwarzany na skutek selektywnego utleniania polisacharydu roztworem nadjodanu sodu, w wyniku czego następuje rozerwanie wiązania pomiędzy 2 i 3 atomem węgla w pierścieniu piranozowym (Rys. 1) [2]. Skrobia swą budową przypomina aldehyd glutarowy, ponieważ posiada dwie grupy aldehydowe w obrębie jednego monomeru, jednak jest ona nietoksyczna. Dzięki swym wyjątkowym właściwościom znajduje ona coraz szersze zastosowanie, jako czynnik sieciujący w inżynierii tkankowej (projektowanie implantów) [3], farmacji (immobilizacja enzymów) [4] oraz przemyśle spożywczym (otrzymywanie folii do pakowania żywności) [5]. Skrobia dialdehydowa jest bardzo skuteczna, jako czynnik sieciujący, dzięki reakcji grup aldehydowych z grupami funkcyjnymi polimerów. Dochodzi wówczas do tworzenia silnych wiązań kowalencyjnych, które korzystnie wpływają na stabilność materiałów sieciowanych przy pomocy tego czynnika sieciującego.



Rysunek 1. Fragment struktury skrobi dialdehydowej

W ramach niniejszej pracy otrzymano szereg skrobi dialdehydowych różniących się zawartością grup aldehydowych oraz ich botanicznym pochodzeniem. Uzyskany materiał zanalizowano przy pomocy zdjęć SEM, analizy ATR-FTIR oraz analizy rentgenograficznej. Określono również zawartość grup aldehydowych, fotostabilność otrzymanych związków oraz charakter powierzchni uzyskanego materiału.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer 2014/15/D/NZ7/01805

Literatura:

[1] R. F. Tester, J. Karkalas, X. Qi (2014) *Starch composition, fine structure and architecture*, Journal of Cereal Science 39:151-165

[2] W. Lu, Y. Shen, A. Xie, W. Zhang (2013) *Preparation and protein immobilization of magnetic dialdehyde starch nanoparticles*, The Journal of Physical Chemistry B 117:3720-3725

[3] J. Skopinska-Wisniewska, K. Wegrzynowska-Drzymalska, A. Bajek, M. Maj, A. Sionkowska (2016) *Is dialdehyde starh a valuable cross-linking agent for collagen/elastin based materials?*, Journal of Materials Science: Materials in medicine 27:67

[4] F. Kholiya, J. P. Chaudhary, N. Vadodariya, R. Meena (2016) *Synthesis of bio-based aldehyde from seaweed polysaccharide and its interaction with bovine serum albumin*, Carbohydrate Polymers 150:278-285

[5] H. M. C. Azeredo, K. W. Waldron (2016) *Crosslinking in polysaccharide and protein films and coatings for food contact – A review*, Trends in Food Science & Technology 52:109-122

CHEMIA ORGANICZNA - KOMUNIKAT

SYNTEZA NOWYCH ANTAGONISTÓW UKŁADU ADRENERGICZNEGO

Natalia Buszta[1]*, Grażyna Groszek[1], Marek Bednarski[2]

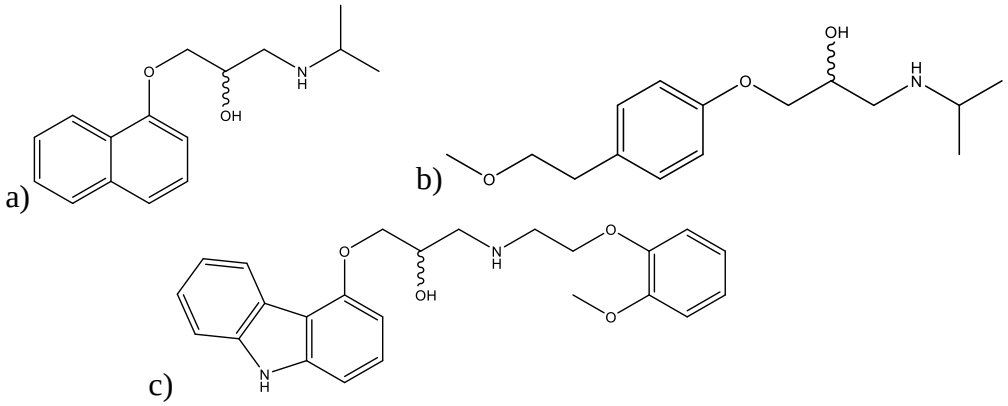
[1] Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, Wydział Chemiczny,
Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
[2] Zakład Wstępnych Badań Farmakologicznych, Wydział Farmaceutyczny,
Uniwersytet Jagielloński Collegium Medicum, ul. Medyczna 9, 30-688 Kraków
** e-mail: nbuszta@prz.edu..pl*

Abstrakt: W pracy opisano syntezę nowych związków, które w swej strukturze chemicznej zawierają fragment 2-aminopropanolowy, farmakofor związków z grupy β-blokery. Kluczowe etapy prowadzonej syntezy to otrzymanie regioizomerów aminy V z wykorzystaniem syntezy Gabriela i redukcji grupy nitrylowej LAH-em. Farmakofor konstruowano w procesie addycji aminy V do ugrupowania epoksydowego pochodnej glicydylu indolu VI, jego formy racemicznej i form enancjomerycznych. Wstępne badania farmakologiczne formy racemicznej otrzymanych regioizomerów wykazały powinowactwo do receptorów β_1-adrenergicznych.

Związki z grupy β-blokerów cieszą się nieustającym zainteresowaniem z racji swojego zastosowania w medycynie. Wykorzystuje się je w łagodzeniu objawów odstawienia alkoholu u osób uzależnionych, leczeniu jaskry, a także przy terapii napadów lękowych czy łagodzeniu objawów stresu [1]. Najskuteczniejsze są w leczeniu schorzeń naczyniowo-sercowych. Leki z tej grupy mogą być stosowane u pacjentów z nadciśnieniem tętniczym, chorobą wieńcową, czy niektórymi zaburzeniami rytmu serca [2].

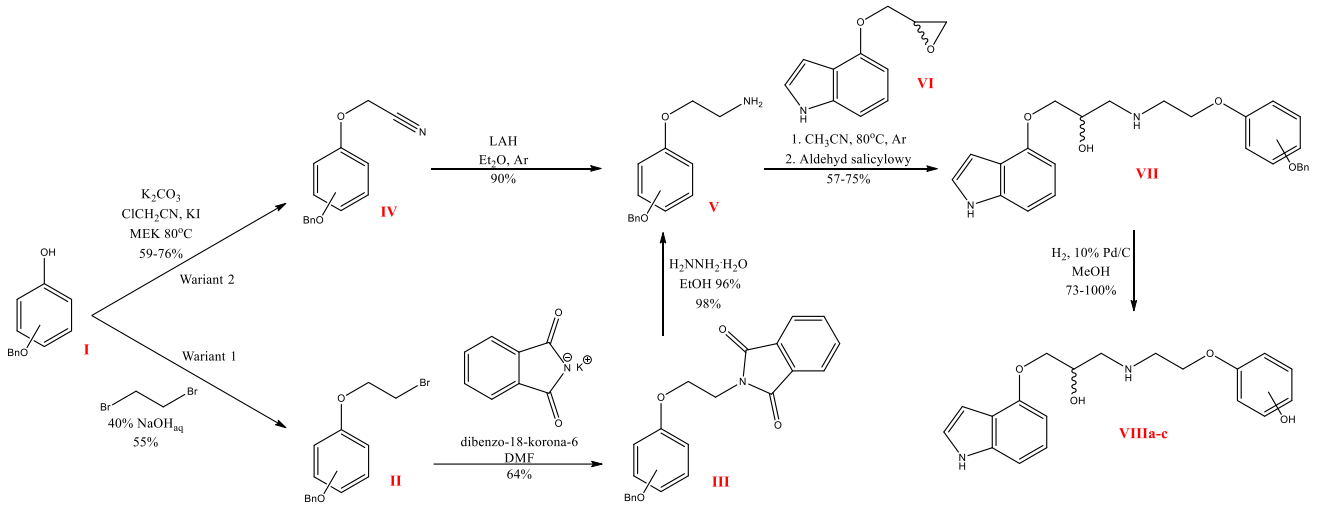
Adrenergiczny układ nerwowy (składnik obwodowego układu nerwowego) „wyposażony" jest w hormon – adrenalinę (epinefrynę) oraz neuroprzekaźnik – noradrenalinę (norepinefrynę), które łącząc się z odpowiednimi receptorami powodują pobudzenie układu. Działanie leków z grupy β-blokerów polega na wiązaniu się z receptorami w miejsce adrenaliny lub noradrenaliny, nie wywołując jednak reakcji, a przez to powodując zahamowanie działania układu adrenergicznego [1].

Dotychczas znane β-blokery, które stosowane są w terapii, podzielić można na trzy generacje. Pierwsza generacja obejmuje związki, które działają selektywnie na β-receptory. Nie są one jednak selektywne na poszczególne podtypy białek receptorowych β (β_1, β_2, β_1). Przykładem β-blokera pierwszej generacji jest propranolol (Rys.1.a). W drugiej generacji β-blokerów, której przedstawicielem jest metoprolol (Rys.1.b), udało się uzyskać β_1-selektywność (kardioselektywność). Trzecią generację stanowią związki posiadające dodatkowe efekty rozszerzające naczynia, do których zaliczyć można karwedilol (Rys.1.c), który nieselektywnie blokuje receptory β_1, β_2, α_1 [1, 3, 4].



Rysunek 1. Wzory strukturalne wybranych β-blokerów: a) propranololu, b) metoprololu, c) karwedilolu.

Zaprojektowano syntezę dziewięciu nowych związków o potencjalnym działaniu farmakologicznym z grupy β-blokerów o nazwie systematycznej 3-(2-(ξ-hydroksy-3-(1*H*-indolo-4-iloksy)propyloamino)etoksy)fenol, gdzie symbol ξ oznacza pozycję 2 lub 3 lub 4 w pierścieniu aromatycznym (Schemat 1.).



Schemat 1. Plan syntezy 3-(2-(ξ-hydroksy-3-(1*H*-indolo-4-iloksy)propyloamino)etoksy)fenolu.

Do otrzymania aminy **V** zaproponowano dwie ścieżki syntezy. W pierwszej z nich wykorzystano syntezę Gabriela jako kluczową transformację. Aby otrzymać produkt pośredni - bromopochodną **II,** jako substrat wybrano komercyjnie dostępny regioizomer *meta* benzyloksyfenolu **I**, który w warunkach reakcji, opisanych przez Mikulskiego i innych [5], z 1,2-dibromoetanem w środowisku zasadowym daje halogenopochoną **II** z wydajnością 55%. Kolejnym etapem była reakcja pochodnej **II** z ftalimidkiem potasu katalizowana eterem koronowym. Do realizacji tej przemiany zaadoptowano warunki syntezy opisane przez Soai i inni [6]. Otrzymany z wydajnością 64% ftalimid **III** poddano hydrazynolizie zgodnie z opisem Gibson'a i Bradshaw'a [7]. Te dwie ostatnie transformacje znane są jako synteza Gabriela. Uzyskano aminę **V** z całkowitą wydajnością 34%. Tę ścieżkę syntezy wykorzystano do otrzymania regioizomeru *meta* związku **V**.

Do otrzymania regioizomerów *orto* i *para* aminy **V** zastosowano odmienną strategię (drugą ścieżkę). Prekursorem grupy aminowej w związku **V** jest grupa cyjankowa/nitrylowa. Jej redukcja daję grupę aminową. Substratami tej zaplanowanej ścieżki były regioizomery *orto* i *para* benzyloksyfenolu **I**, które w reakcji z chloroacetonitrylem (C-H kwasem) w warunkach opisanych przez Djerassii'iego i Scholz'a [8] przekształcono w pochodną nitrylową **IV**. Wydajność tej transformacji wyniosła 61% dla regioizomeru *orto* oraz 73% dla regioizomeru *para*. Redukcję grupy nitrylowej do aminowej prowadzono zgodnie z opisem tej przemiany opisanym przez Goldenberga i inni [9] z użyciem tetrahydroglinianem litu, LAH. Otrzymano związek **V** z wydajnością 90% dla regioizomeru *orto* i 82% dla regioizomeru *para*. Kolejny etap zaplanowanej syntezy polegał na przeprowadzeniu addycji regioizomerów aminy **V** do ugrupowania epoksydowego glicydylu **VI** - formy racemicznej i jego form enancjomerycznych. Zaadaptowano warunki prowadzenia tego procesu opisane przez Groszek i inni [10] dla innych pochodnych. Ostatnim etapem realizowanej syntezy było usunięcie grupy benzylowej z grupy hydroksylowej w pierścieniu aromatycznym. Wykorzystano sposób rekomendowany przez Greene i Wuts [11]. Otrzymano finalne produkty **VIIa-c** w postaci racematów oraz form enancjomerycznych (9 nowych związków), gdzie: **VIIa** to 3-(2-(2-hydroksy-3-(1*H*-indolo-4-iloksy)propylo-amino)etoksy)fenol, **VIIb** to 3-(2-(3-hydroksy-3-(1*H*-indolo-4-iloksy)propyloamino)etoksy)fenol, **VIIc** to 3-(2-(4-hydroksy-3-(1*H*-indolo-4-iloksy) propyloamino)etoksy)fenol. Wydajność reakcji odbezpieczenia grupy –OH w pierścieniu aromatycznym mieściła się w zakresie 67-100%.

Całkowitą wydajność otrzymania związków **VIIa-c** w postaci racematów oraz form enencjomerycznych zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Wydajności reakcji otrzymania 3-(2-(ξ-hydroksy-3-(1*H*-indolo-4-iloksy)propyloamino)etoksy)fenolu – racematu oraz form enancjomerycznych.

Produkty/Forma	*RS*	*R*	*S*
VIIa	23%	34%	36%
VIIb	18%	22%	23%
VIIc	48%	40%	46%

Tożsamość otrzymanych związków potwierdzono na podstawie zmierzonych widm NMR, IR, UV, MS i HRMS. Zbadano także ich właściwości fizykochemiczne takie jak skręcalność właściwa oraz temperatura topnienia. W dostępnej literaturze nie znaleziono ich opisu.
Przeprowadzono wstępne badania farmakologiczne racematów otrzymanych związków, oznaczając ich powinowactwo do receptorów adrenergicznych α_1, α_2 oraz β_1. Jako specyficzne ligandy wykorzystano [^{3}H] prazosynę (aktywność specyficzna 19,5 Ci/mmol, NEN) dla α_1, [^{3}H] klonidynę (aktywność specyficzna 70,5 Ci/mmol, NEN) dla α_2 oraz [^{3}H] CGP-12177 (aktywność specyficzna 48 Ci/mmol, NEN) dla β_1. Wyniki badań farmakologicznych przedstawiono w poniższej tabeli.

Tabela 2. Wyniki badań powinowactwa związków (RS)-VIIa-b do wybranych receptorów adrenergicznych.

	[^{3}H] Prazosyna (α_1)	[^{3}H] CGP-12177 (β_1)	[^{3}H] Klonidyna (α_2)
Związek	Stała powinowactwa K_i [nM]		
(*RS*)-VIIa	120,0±4,6	1,5±0,1	Brak wiązania
(*RS*)-VIIb	137,0±6,0	4,2±0,3	Brak wiązania
(*RS*)-VIIc	327,0±0,2	1,2±0,1	Brak wiązania
Karwedilol	2,2±0,2	3,4±0,9	0,81±0,06

Wstępne badania farmakologiczne związków **(*RS*)-VIIa-b** wykazały ich selektywne działanie na receptory β_1. Regioizomery **VIIa** i **VIIc** wykazują silniejsze powinowactwo do receptorów β_1-adrenergicznych niż karwedilol, co jest bardzo obiecującym wynikiem. Planuje się przeprowadzenie badań dla form enancjomerycznych.

Praca finansowana z umowy: DS./M.CM.17.003.

Literatura:

[1] Patrick G. L., *Chemia medyczna. Podstawowe zagadnienia*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa **2003**.
[2] W. H. Frishman, E. Saunders, (The Journal of Clinical Hypertension) *J Clin Hypertens.*, **2011**, *13(9)*, 649–653.
[3] https://bazalekow.mp.pl/leki/doctor_subst.html?id=441 (dostęp 25.10.2017).
[4] Filipiak K. J., *Folia Cardiologica* **2014**; *9(3)*, 283–287.
[5] Mikulski J., Eckstein Z., Urbański T., *Roczniki Chemii*, **1958**, *32*, 661-666.
[6] Soai K., Ookawa A., Kato K., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1982**, *55*, 1671.
[7] Gibson M. S., Bradshaw R. W., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **1968**, *7(12)*, 919-930.
[9] Goldenberg C., Wanderstrick R., Binon F. Chorlier C., *Chim. Ther*, **1973**, *3*, 269-270.
[8] Djerassi C., Scholz C. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 1688-1692.
[10] Groszek G., Bednarski M., Dybała M., Filipek M., *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**, *44*, 8209-8217.
[11] Greene T. W., Wuts P. G. M., *Protective Groups In Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Nowy Jork, **1999**.

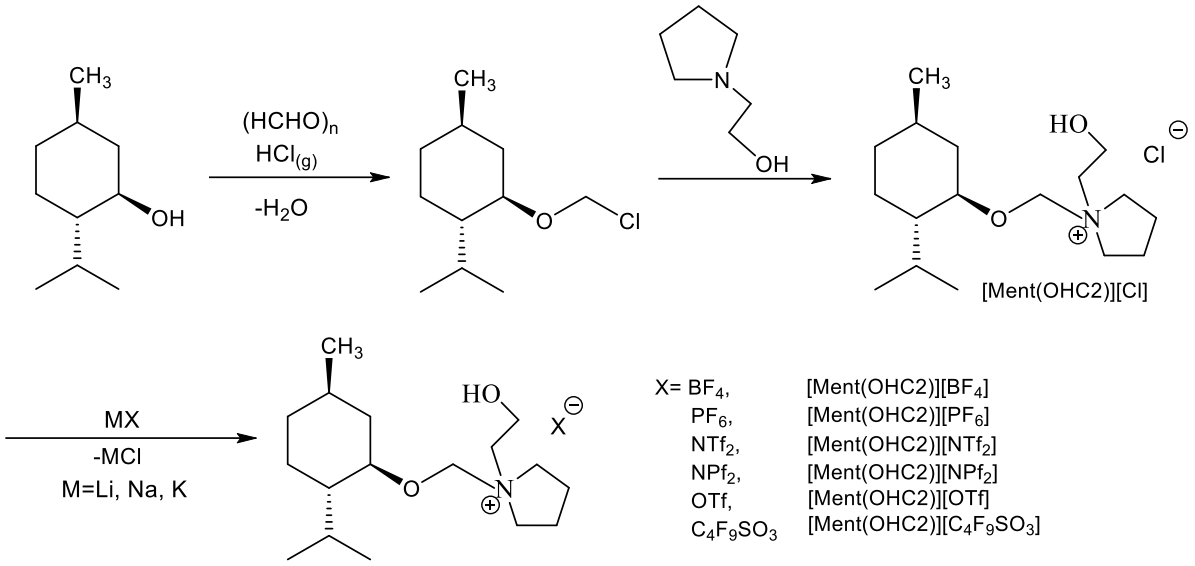
SYNTEZA CHIRALNYCH SOLI PIROLIDYNIOWYCH Z FRAGMENTEM (–)-MENTOLU W KATIONE

Marcin Gano

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
** e-mail: mgano@zut.edu.pl*

Abstrakt: Zaprezentowane badania dotyczą syntezy i właściwości chiralnych soli organicznych, na bazie naturalnego alkoholu monoterpenowego (–)-mentolu – (1*R*,2*S*,5*R*)-2-izopropylo-5-metylocykloheksanolu oraz N-(2-hydroksyetylo)pirolidyny. Otrzymane struktury potwierdzono analizą NMR oraz zbadano szereg właściwości fizykochemicznych takich jak stabilność termiczna, temperatura topnienia, skręcalność właściwa, lepkość, gęstość czy współczynnik załamania światła.

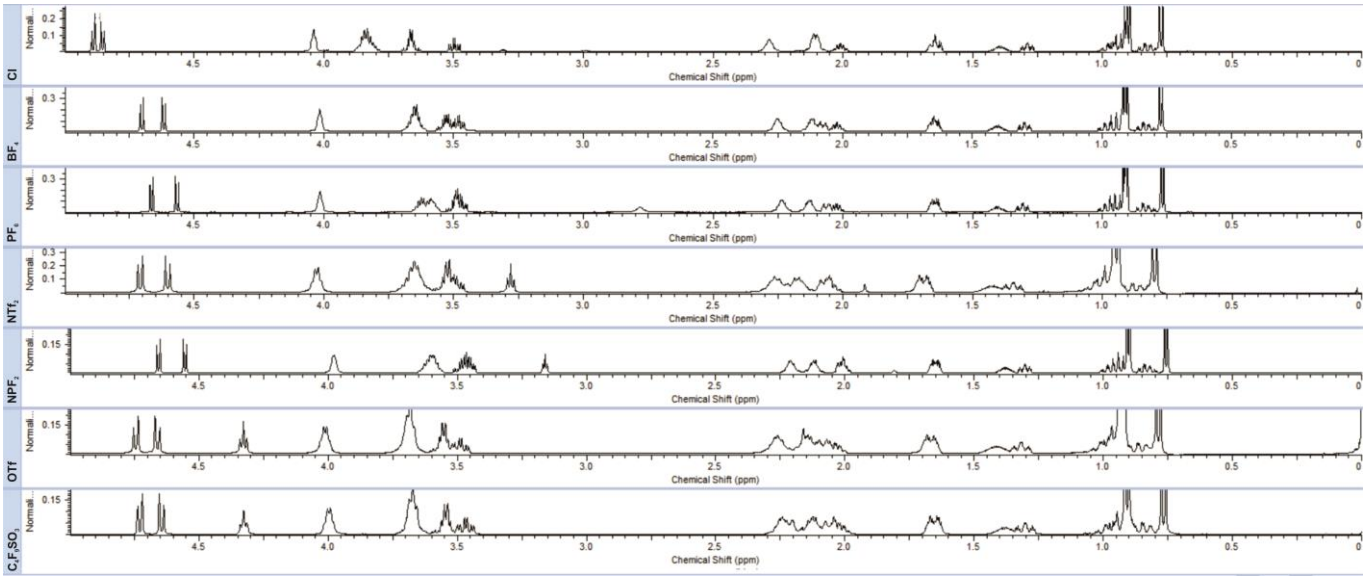
W ostatnim dwudziestoleciu chiralne sole organiczne posiadające czwartorzędowy atom azotu stały się tematem wielu badań. Do ich grona zaliczyć można te sole, które posiadają temperaturę topnienia poniżej 100°C, zwane chiralnymi cieczami jonowych. Warto wymienić tutaj te chiralne ciecze jonowe, które w temperaturze pokojowej występują w stanie ciekłym i mogą być wykorzystane w roli chiralnych rozpuszczalników. Doskonałymi materiałami wyjściowymi w projektowaniu i syntezie chiralnych cieczy jonowych są związki naturalnie występujące w przyrodzie, posiadające jedno lub kilka centrów chiralności [1, 2] a ich szeroka dostępność i niska cena są dodatkowym atutem przy wyborze jako surowców.
Synteza chiralnych soli organicznych składała się z kilku etapów pokazanych na rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat syntezy chiralnych pirolidyniowych soli organicznych

Pierwszy etap polegał na reakcji (-)-mentolu z paraformaldehydem oraz gazowym chlorowodorem i prowadził do otrzymania eteru chlorometylowo-(-)-mentylowego. W drugim etapie w reakcji z trzeciorzędową cykliczną aminą *N*-(2-hydroksyetylo)pirolidyną eter ten posłużył jako czynnik czwartorzędujący. Otrzymana chiralna sól, chlorek *N*-(-2-hydroksyetylo)-*N*-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-2-izopropylo-

metylocykloheksylo-1-oksymetylo)pirolidyniowy poddana została w trzecim etapie reakcji wymiany anionu chlorkowego na szereg innych anionów, takich jak tetrafluoroboranowy (BF_4), heksafluorofosforowy (PF_6^-), bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy (NTf_2^-), bis(pentafluoroetylosulfonylo)imidkowy (NPf_2^-), trifluorometanosulfonowy (OTf^-), a także perfluorobutanosulfonowy ($C_4F_9SO_3^-$) z zastosowaniem odpowiednich soli litowych, sodowych lub potasowych. Struktury otrzymanych chiralnych związków organicznych potwierdzono analizą NMR (rysunek 2) [3].



Rysunek 2. Porównane widm ^{1}H NMR soli organicznych *N*-(-2-hydroksyetylo)-*N*-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-2-izopropylo-metylocykloheksylo-1-oksymetlo)pirolidyniowych w zależności od anionu.

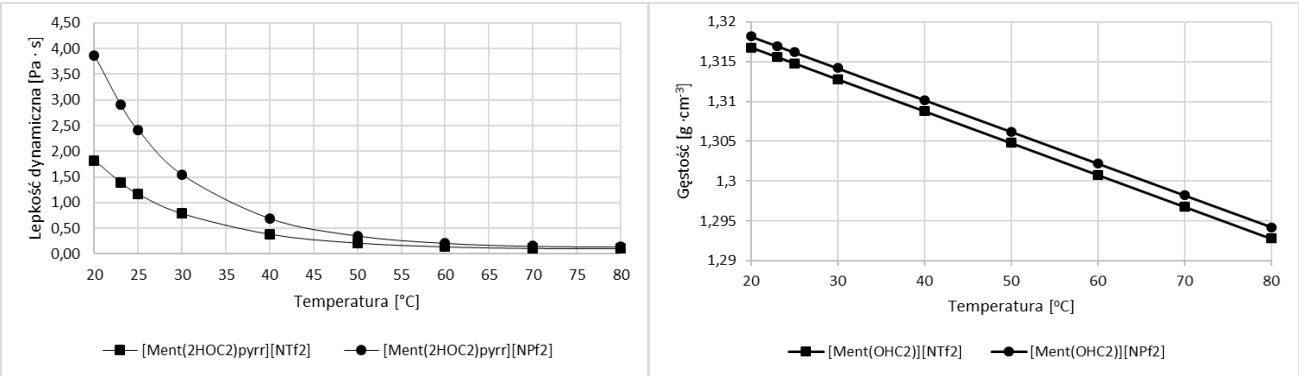
Zbadano szereg właściwości fizykochemicznych takich jak stabilność termiczna, skręcalność właściwa czy rozpuszczalność, a dla chiralnych cieczy jonowych z anionem NTf_2 oraz NPf_2 również lepkość, gęstość i współczynnik załamania światła. Spośród siedmiu otrzymanych chiralnych soli organicznych pięć występowało w postaci białego ciała stałego, natomiast dwie były ciekłe w temperaturze pokojowej. Związki z anionem PF_6 oraz $C_4F_9SO_3$ posiadały temperaturę topnienia odpowiednio 99,8°C oraz 69,7°C. Dla ciekłych chiralnych cieczy jonowych określono temperaturę zeszklenia, która wynosiła Tg=-50,2°C dla [Ment(OHC2)][NTf_2] oraz Tg=-52,2°C dla [Ment(OHC2)][NPf_2]. Na podstawie analizy termograwimetrycznej określono, że większość soli była stabilna do temperatury 200°C. Jedynie sól z anionem chlorkowym wykazywała stabilność do 150°C. Sole z anionem NTf_2, NPf_2, OTf oraz $C_4F_9SO_3$ rozkładały się dwuetapowo natomiast z BF_4, PF_6 oraz Cl rozkład następował w jednym etapie. Wszystkie sole były czynne optycznie a wartości skręcalności właściwej zależały od komponentu anionowego. Dane fizykochemiczne przestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych chiralnych soli pirolidyniowych.

Anion	Postać	Temp. Topnienia [°C]	Skręcalność właściwa	Współczynnik załamania światła n_D(2)	$T_d^{5\%}$ [°C](1)
Cl	Ciało stałe	112,0	-63,9	-	153,3
BF_4	Ciało stałe	101,7	-56,9	-	209,9
PF_6	Ciało stałe	99,8	-48,6	-	198,9
OTf	Ciało stałe	104,8	-47,4	-	190,0
NTf_2	Bezbarwna ciecz	-	-51,8	1,4503	214,4
NPf_2	Bezbarwna ciecz	-	-31,4	1,4507	220,4
$C_4F_9SO_3$	Ciało stałe	69,7	-36,1	-	191,6

(1) Temperatura odpowiadająca 5% ubytkowi masy, wyznaczona na podstawie analizy termograwimetrycznej,
(2) Wartość zmierzona w temperaturze 20°C

Dla chiralnych cieczy jonowych [Ment(OHC2)][NTf_2] oraz [Ment(OHC2)][NPf_2] wykonano pomiar lekkości dynamicznej oraz gęstości w zależności od temperatury w zakresie od 20 do 80°C (rys. 3). Dla obu cieczy jonowych, wartości lepkości i gęstości malały wraz ze wzrostem temperatury. Chiralna sól z anionem NPf_2 wykazała większą lepkość oraz gęstość niż ciecz jonowa z anionem NTf_2, a różnice lepkości są tym większe im niższa jest temperatura pomiaru. Na przykład w temperaturze 20°C, lepkość cieczy [Ment(OHC2)][NPf_2] wynosiła 3,87 Pa·s, a cieczy [Ment(OHC2)][NTf_2] 1,82 Pa·s, natomiast w temperaturze 50°C lepkości tych cieczy wynosiły odpowiednio 0,36 Pa·s oraz 0,22 Pa·s.



(a) **(b)**

Rysunek 3. Lepkość dynamiczna (a) i gęstość (b) [Ment(OHC2)][NTf_2] oraz [Ment(OHC2)][NPf_2] w funkcji temperatury

Literatura:

[1] P. Wasserscheid and T. Welton (2002) *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
[2] A. Singh, H. K. Chopra (2016) *New benzimidazolium-based chiral ionic liquids: synthesis and application in enantioselective sodium borohydride reductions in water*, Tetrahedron: Asymmetry 27, 448–453
[3] E. Janus, M. Gano (2017) *Chiral pyrrolidinium salts derived from menthol as precursor – synthesis and properties*, Polish Journal of Chemical Technology, 19, 3, 92—98

CHEMIA ORGANICZNA - KOMUNIKAT

NOWE POCHODNE SILSESKWIOKSANÓW - SYNTEZA I REAKTYWNOŚĆ

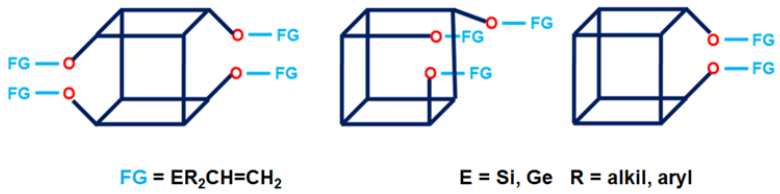
Magdalena Grzelak[1]*, Dawid Frąckowiak[2], Bogdan Marciniec[2]

[1] *Zakład Chemii Metaloorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Umultowska 89b, 61-614 Poznań*
[2] *Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Umultowska 89c, 61-614 Poznań*
** e-mail: magdalena.grzelak@amu.edu.pl*

Abstrakt: Przedmiotem wystąpienia są niecałkowicie skondensowane silseskwioksany oraz germasilseskwioksany, których budowa odbiega od klasycznie znanych kubicznych silseskwioksanów. Omówiona zostanie synteza tego typu pochodnych oraz ich funkcjonalizacja na drodze reakcji katalitycznych.

W ostatnich latach obiektem zainteresowań wielu grup badawczych stały się poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany (POSS), a skoncentrowany na nich obszar badań, jest jednym z najbardziej dynamicznie rozwijających się w szeroko pojętej chemii związków krzemu. Tworzą one szeroką klasę dobrze zdefiniowanych chemicznie i strukturalnie materiałów nieorganiczno-organicznych, które różnią się między sobą liczbą i sposobem połączenia jednostek T, a ze względu na swoje rozmiary oraz trójwymiarową strukturę krzemowo-tlenowego rdzenia stanowią dobry element układów hybrydowych [1,2].

Przedmiotem wystąpienia są niecałkowicie skondensowane silseskwioksany i germasilseskwioksany, których budowa różni się od symetrycznych układów sześciennych klatek najszerzej poznanych silseskwioksanów T_8. Kluczową cechą wyróżniającą je od znanych w literaturze związków jest obecność wysuniętych ze szkieletu POSS winylowych grup funkcyjnych, przyłączonych do atomów krzemu i germanu, które pozwalają na ich dalszą modyfikację, stanowiąc molekularne rusztowania do przyłączania chromoforów [3]. Omówiona zostanie synteza tego typu pochodnych oraz ich funkcjonalizacja na drodze reakcji katalitycznych.



Rysunek 1: Niecałkowicie skondensowane silseskwioksany i germasilseskwioksany

Literatura:

[1] C. Hartmann-Thompson (Ed.), *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes - Advances in Silicon Science 3*, Springer, 2011
[2] D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes*, Chemical Reviews, 110, 2081-2173, 2010
[3] M. Grzelak, D. Frąckowiak, B. Marciniec, *Vinyl-functionalized silsesquioxanes and germasilsesquioxanes*, European Journal of Inorganic Chemistry, 27, 3337-3342, 2017

CHEMIA ORGANICZNA - KOMUNIKAT

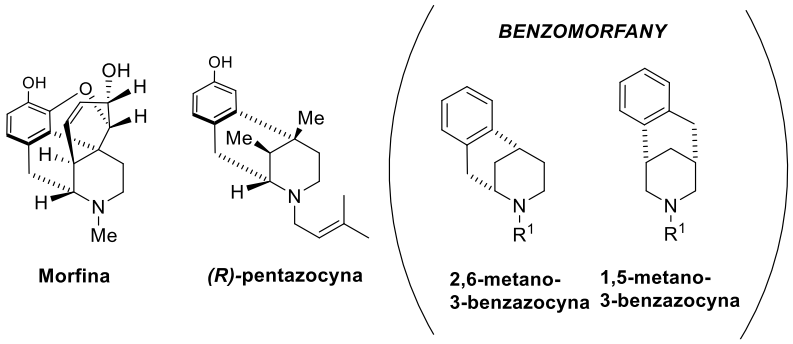
SYNTEZA POLICYKLICZNYCH δ-LAKTAMÓW Z UNIKALNYM SZKIELETEM ZMOSTKOWANEGO BENZOMORFANU

Tomasz J. Idzik, Aleksandra Borzyszkowska, Łukasz Struk, Jacek G. Sośnicki*

Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin
** e-mail: sosnicki@zut.edu.pl*

Abstrakt: Opracowano wydajną i stereoselektywną metodę syntezy bromopochodnych 2,6-metano- oraz 1,5-metanobenzomorfanonów z wykorzystaniem 6-benzylo-3,6-dihydropirydyn-2(*1H*)-onów jako prostych i łatwo dostępnych substratów. Przedstawiono wyniki zastosowania obu bromopochodnych układów: 2,6-metano- oraz 1,5-metanobenzomorfanonów w reakcji z *t*-BuOK, która prowadzi do nieopisanego dotychczas układu zawierającego w swojej strukturze podjednostkę 2- lub 3-azabicyklo[4.1.0]heptanu.

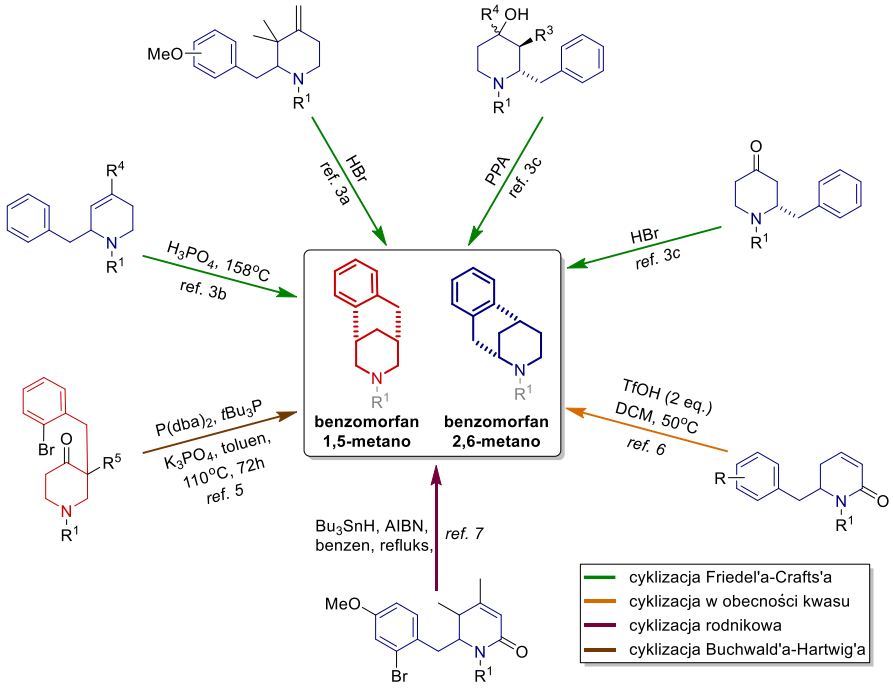
Policykliczne układy piperydynowe oparte na szkielecie benzomorfanu są niezwykle ważną grupą związków ze względu na silną i zróżnicowaną aktywność biologiczną. Wchodzą one w skład jednej z największych grup związków pochodzenia naturalnego: alkaloidów piperydynowych, których najbardziej znanym przedstawicielem jest Morfina [1]. Ten wyizolowany z opium związek posiada silne właściwości przeciwbólowe, jednak jego dłuższe stosowanie prowadzi do uzależnienia. Naukowcy od wielu lat próbują znaleźć nieuzależniający analog Morfiny, który wykazywałby nowy profil działania przeciwbólowego. Przykładem takiego związku może być *(R)*-pentazocyna – klinicznie stosowany lek przeciwbólowy, którego struktura oparta jest na szkielecie benzomorfanu i w porównaniu do Morfiny posiada o dwa pierścienie mniej [2]. Oprócz działania jako anelgetyki pochodne benzomorfanu zostały także rozpoznane jako blokery kanałów sodowych w leczeniu pacjentów z udarem [3] oraz jako potencjalne leki w leczeniu uzależnienia od kokainy oraz w przypadku przedawkowania [4].



Rysunek 1. Struktura morfiny, (R)-pentazocyny oraz dwóch szkieletów benzomorfanu.

Opisano wiele metod syntezy pochodnych układu benzomorfanu, które można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej należą reakcje cyklizacji, w wyniku których budowany jest pierścień piperydyny m. in. poprzez cyklizację pochodnych 2-tetralonu [1]. Szczególnie interesująca jest natomiast druga grupa reakcji tworzenia układu benzomorfanu, która opiera się na reakcjach cyklizacji benzylowych pochodnych piperydyny. W tej grupie znajdują się reakcje cyklizacji, których kluczowym etapem jest: reakcja Friedel'a – Crafts'a benzylopodstawionych pochodnych piperydyny [1,3], reakcja cyklizacji Buchwalda-Hartwiga wykorzystująca benzylopodstawione piperydynony [5], a także reakcja cyklizacji

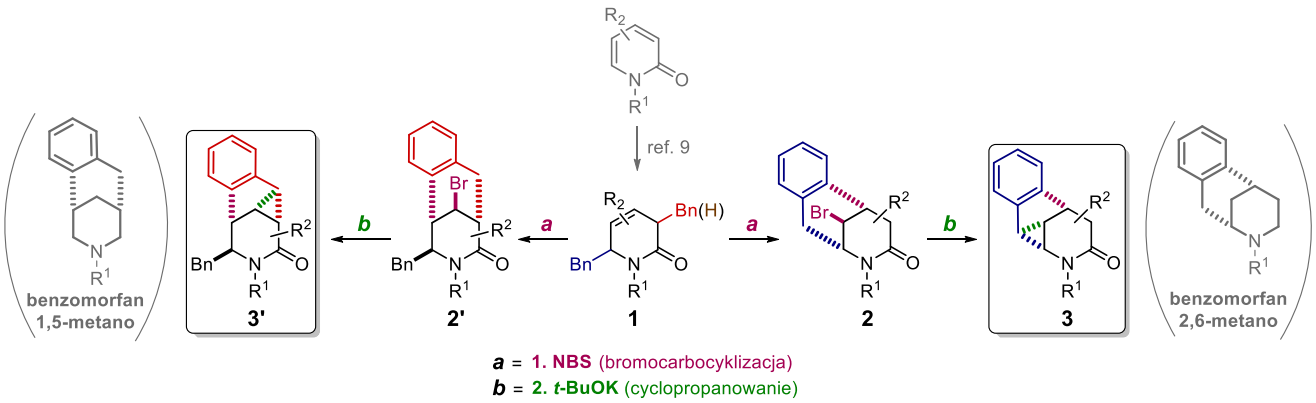
α,β-nienasyconych δ-laktamów w obecności kwasu [6] lub w warunkach rodnikowych [7] (Schemat 1). W literaturze naukowej jak dotąd nie opisano przykładu zastosowania 6-benzylowych pochodnych β,γ-nienasyconych δ-laktamów w syntezie układu benzomorfanu.



Schemat 1. Metody syntezy szkieletów 1,5- oraz 2,6-metano benzomorfanowych.

Badania własne:

W tym komunikacie przedstawiamy, opracowaną przez nasz zespół, wydajną i stereoselektywną metodę syntezy unikalnych zmostkowanych benzomorfanów **3** i **3'**, która opiera się na bromokarbocyklizacji 6-benzylowych pochodnych β,γ-nienasyconych δ-laktamów **1** pod wpływem NBSu w obecności fosfinowego katalizatora oraz następczego wewnątrzcząsteczkowego cyklopropanowania przy zastosowaniu *t*-BuOK (Schemat 2) [8]. W reakcji badano szeroką gamę laktamowych substratów, do których dostęp jest możliwy dzięki wykorzystaniu regioselektywnej addycji benzylowego magnezianu Bn(*s*-Bu)$_2$MgLi do pochodnych 2-pirydonów [9]. W komunikacie dyskutowany będzie wpływ podstawników na przebieg reakcji bromocyklizacji oraz cyklopropanowania.



Schemat 2. Schemat przedstawiający opracowaną przez autorów metodę syntezy bromobenzomorfanów 2 i 2'oraz ich „zmostkowanych" pochodnych 3 i 3'.

Projekt został częściowo sfinansowany przez Narodowe Centrum Nauki (Grant nr 2016/23/N/ST5/00101)

Literatura:

[1] D. C. Palmer, M. J. (1977) Strauss, *Chem. Rev*. 77, 1−36.
[2] R. E. Stitzel, (2004) *Modern pharmacology with clinical applications* 6 ed., p. 325, Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, ISBN 9780781737623.
[3] (a) M. Grauert, W. D. Bechtel, T. Weiser, W. Stransky, H. Nar, A. J. Carter, (2002) *J. Med. Chem.* 45, 3755−3764; (b) L. J. James, R. T. Parfitt (1986) *J. Med. Chem.* 29, 1783−1785; (c) D. L. Comins, Y. M. Zhang, S. P. Joseph (1999) *Org. Lett.* 1, 4 657−659.
[4] R. R. Matsumoto, Y. Liu, M. Lerner, E. W. Howard, D. J. Brackett, (2003) *Eur. J. Pharmacol.* 469, 1– 12.
[5] A. S. Khartulyari, M. E. Maier (2007) *Eur. J. Org. Chem.* 317–324.
[6] B. Fang, H. Zheng, C. Zhao, P. Jing, H. Li, X. Xie, X. She (2012) *J. Org. Chem.* 77, 8367−8373.
[7] Q. Chen, X. Huo, H. Zheng, X. She (2012) *Synlett* 23, 1349–1352.
[8] J. G. Sośnicki, T. J. Idzik, A. Borzyszkowska, G. Maciejewska, Ł. Struk (2017) *J. Org. Chem.* wysłana
[9] J. G. Sośnicki, T. J. Idzik, A. Borzyszkowska, E. Wróblewski, G. Maciejewska, Ł. Struk (2017) *Tetrahedron* 73, 481–493.

CHEMIA ORGANICZNA - KOMUNIKAT

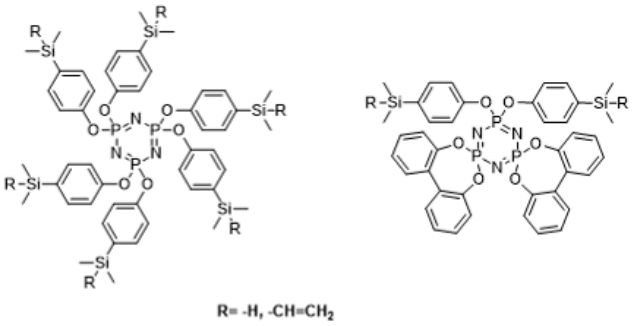
CYKLOFOSFAZENY Z GRUPAMI DIMETYLOSILILOWYMI ORAZ DIMETYLOWINYLOSILILOWYMI – SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA, REKATYWNOŚĆ

Rafał Januszewski[1]*, Michał Dutkiewicz[2,3], Hieronim Maciejewski[3,4], Bogdan Marciniec[1,2]

[1] *Zakład Chemii Metaloorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Umultowska 89B, 61-614 Poznań*
[2] *Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Umultowska 89C, 61-614 Poznań.*
[3] *Poznański Park Naukowo-Technologiczny, Rubież 46, 61-612 Poznań*
[4] *Pracownia Chemii i Technologii Polimerów Nieorganicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Umultowska 89B, 61-614 Poznań*

* *e-mail: r.janusz@amu.edu.pl*

Cyklofosfazeny są niezwykle interesującą grupą nieorganicznych związków heterocyklicznych, zawierających w swej strukturze atomy azotu i fosforu. Charakteryzują się wzorem ogólnym $N_3P_3R_6$, gdzie R= Cl lub ugrupowanie organiczne. Fosfazeny swoją popularność zawdzięczają reaktywności wiązań P-Cl w chlorofosfazenach, umożliwiają one na wprowadzenie określonych ugrupowań i grup funkcyjnych za pomocą reakcji substytucji [1]. Stwarza to możliwość projektowania związków o ściśle określonej strukturze i pozwala na przewidywanie właściwości funkcjonalizowanych fosfazenów, dzięki czemu znalazły one zastosowanie między innymi jako antypireny [2], substancje biologicznie czynne [3], czy antyoksydanty [4]. Jednakże, wbudowanie określonych grup funkcyjnych do rdzenia cyklofosfazenu często wiąże się z koniecznością zastosowania szeregu następujących po sobie reakcji chemicznych [5].
Dlatego mając na uwadze powyższe informacje postanowiono opracować metodologię syntezy krzemoorganicznych pochodnych cyklofosfazenów zawierających w swej strukturze ugrupowania dimetylosililowe oraz dimetylowinylosililowe. Przyłączenie wymienionych jednostek do cząsteczki fosfazenu stwarza możliwości na wprowadzenie z wysoką wydajnością i selektywnością ugrupowania organiczne oraz określone grupy funkcyjne za pomocą reakcji katalitycznych (hydrosillowanie, sililujące sprzęganie), które mogą być zbyt trudne do wbudowania za pomocą konwencjonalnych metod syntetycznych. W niniejszym komunikacie zostanie przedstawiona synteza nowych cyklofosfazenów zawierających krzemoorganiczne grupy funkcyjne [6] oraz ich funkcjonalizacja z wykorzystaniem reakcji katalitycznych.



Literatura:

[1] M. Gleria, R. De Jeager (2004) Phosphazenes – A worldwide in-sight, Nova Science
[2] Ł. Byczyński, M. Dutkiewicz, R. Januszewski (2017) Progress in Organic Coatings, 108: 51-58.
[3] K. Brandt, Z. Jedlinski, Makromol. (1985) Chem. Suppl., 9: 169.
[4] P. Bortolus, M. Gleria (1994) J. Inorg. Organomet. Polym., 4: 205.
[5] X. Wu et al. (2011) Polymer 52: 1004-1012.
[6] R. Januszewski, M. Dutkiewicz, M. Kubicki, G. Dutkiewicz, H. Maciejewski, B. Marciniec (2017) Journal of Organometallic Chemistry DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.10.030

CHEMIA ORGANICZNA - KOMUNIKAT

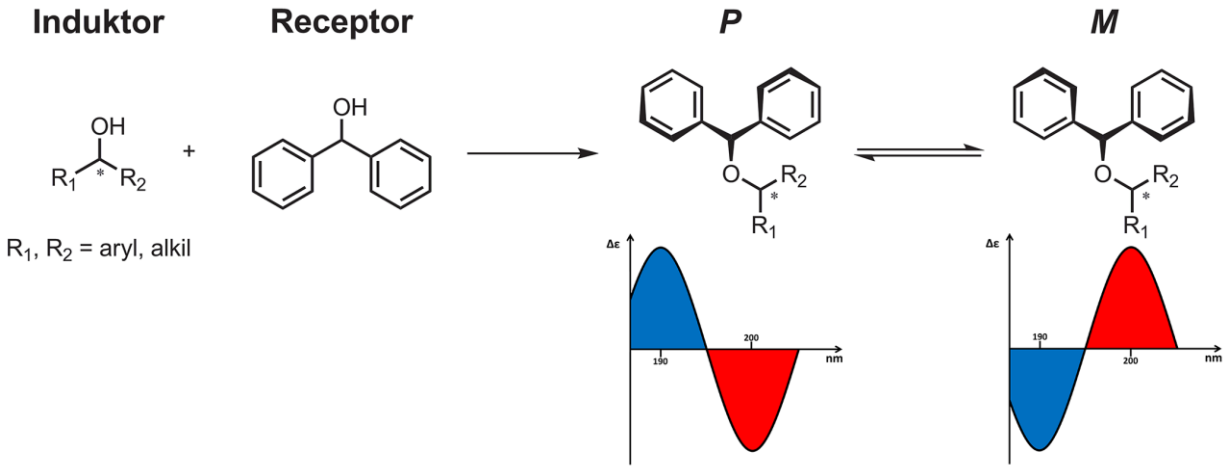
SYNTEZA I ZASTOSOWANIE NOWYCH DIARYLOMETYLOWYCH SOND CHROMOFOROWYCH

Tomasz Mądry[1]*, Jakub Grajewski[1], Jacek Gawroński[1], Marcin Kwit[1,2]

[1] *Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań*
[2] *Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii, ul. Umultowska 89c, 61-614 Poznań*
** e-mail: tomasz.madry@amu.edu.pl*

Abstrakt: Labilne konformacyjnie grupy diarylometylowe (-CHArAr', gdzie Ar = Ar' lub Ar ≠ Ar') zdolne są do adaptacji swojej struktury do chiralnego otoczenia, dzięki czemu mogą zostać wykorzystane w badaniach stereochemicznych. Dzięki tej szczególnej właściwości mogą one pełnić rolę sond chromoforowych przenoszących informację o strukturze chiralnego induktora na widmo elektronowego dichroizmu kołowego (ECD). Ogólny mechanizm działania tego typu sond chromoforowych polega na przesunięciu równowagi konformacyjnej w stronę jednej z form diastereoizomerycznych. Niedawno wykazaliśmy zastosowanie difenylometanu (benzhydrylu) w badaniach stereochemicznych chiralnych alkoholi i amin. O ile pochodne benzhydrylowe są już poznane to niewiele wiadomo o zdolności adaptacji do chiralnego otoczenia innych układów chromoforowych podobnego typu. Obserwowany na widmach ECD charakterystyczny dwuznakowy efekt Cottona jest wynikiem wzajemnego oddziaływania wektorów elektrycznych momentów dipolowych przejść

Labilne konformacyjnie grupy diarylometylowe (-CHArAr', gdzie Ar = Ar' lub Ar ≠ Ar') zdolne są do adaptacji swojej struktury do chiralnego otoczenia, dzięki czemu mogą zostać wykorzystane w badaniach stereochemicznych. Dzięki tej szczególnej właściwości mogą one pełnić rolę sond chromoforowych przenoszących informację o strukturze chiralnego induktora na widmo elektronowego dichroizmu kołowego (ECD). Ogólny mechanizm działania tego typu sond chromoforowych polega na przesunięciu równowagi konformacyjnej w stronę jednej z form diastereoizomerycznych.



Rysunek 1. Indukcja chiralności na przykładzie benzhydrylowej sondy chromoforowej.

Niedawno wykazaliśmy zastosowanie difenylometanu (benzhydrylu) w badaniach stereochemicznych chiralnych alkoholi i amin [1,2]. O ile pochodne benzhydrylowe są już poznane to niewiele wiadomo o zdolności adaptacji do chiralnego otoczenia innych układów chromoforowych podobnego typu. Obserwowany na widmach ECD charakterystyczny dwuznakowy efekt Cottona jest wynikiem

wzajemnego oddziaływania wektorów elektrycznych momentów dipolowych przejść w obrębie pierścieni arylowych.

W tej prezentacji przedstawione zostaną nowe obiecujące sondy chromoforowe, których wysoka czułość pokazana zostanie na przykładzie ciekawych i strukturalnie zróżnicowanych układów modelowych.

Literatura:

[1] J. Ściebura, J. Gawroński (2013) *Optical activity and helicity enhancement of diphenylmethyl molecular propellers*, Tetrahedron Asymmetry 24(11):683-688

[2] J. Grajewski, T. Mądry, M. Kwit, B. Warżajtis, U. Rychlewska, J. Gawroński (2017) *Benzhydryl ethers of tartaric acid derivatives: stereochemical response of dynamically chiral propeller*, ChemPhysChem 18(16):2197-2207

CHEMIA ORGANICZNA - KOMUNIKAT

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI HERBICYDOWYCH CIECZY JONOWYCH Z KATIONEM ALKILOBETAINY

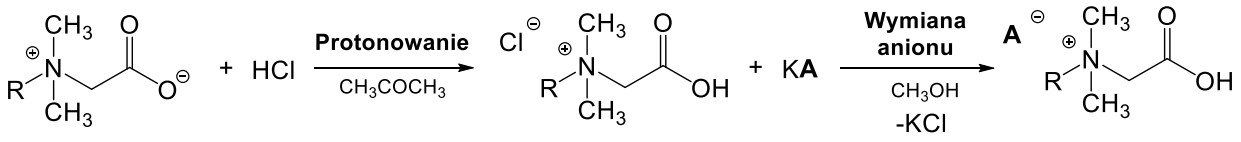
Michał Niemczak

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: michal.niemczak@put.poznan.pl

Abstrakt: W toku badań opracowano wydajną metodologię syntezy nowych herbicydowych cieczy jonowych zbudowanych z kationu alkilobetainy (*N*-dodecylobetainy i *N*-(3-cocoamido-propylo)betainy) oraz anionów wykazujących aktywność herbicydową (2,4-D, MCPA, MCPP oraz dikamba). Dla otrzymanych związków wyznaczono szereg właściwości fizykochemicznych (takich jak stabilność termiczna, przemiany fazowe, gęstość, lepkość, rozpuszczalność w wodzie i popularnych rozpuszczalnikach organicznych) oraz zbadano ich aktywność biologiczną w zwalczaniu chwastów dwuliściennych.

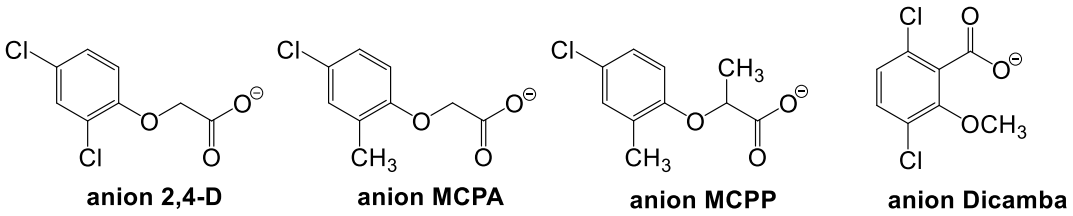
Zgodnie z definicją ciecze jonowe to związki organiczne o charakterze jonowym, które są cieczami w temperaturze poniżej 100°C [1]. Zainteresowanie tą grupą związków wynika z ich nietypowych wielofunkcyjnych właściwości, dzięki którym znalazły one zastosowanie m.in. jako zamienniki tradycyjnych rozpuszczalników, substancje dezynfekcyjne, antyelektrostatyczne, zmiękczające, elektrolity, środki ochrony drewna, czy też substancje chwastobójcze (ang. *herbicidal ionic liquids*). Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że projektowalność cieczy jonowych stwarza możliwość otrzymania związków nielotnych, nietoksycznych, jak i również w niewielkim stopniu zanieczyszczających środowisko naturalne [2].

W wyniku połączenia surfaktantów kationowych z anionem herbicydowym uzyskano związki, które w literaturze opisano jako herbicydowe ciecze jonowe (ang. *herbicidal ionic liquids, HILs*). Zauważono, że w porównaniu z substancjami stosowanymi komercyjnie charakteryzują się one szeregiem korzyści, takich jak polepszenie aktywności biologicznej, ograniczenie lotności oraz mobilności w glebie [3-7]. W następstwie uzyskanych wyników zrealizowano koncepcję syntezy herbicydowych cieczy jonowych, w których kationem jest pochodna najprostszego aminokwasu występującego w przyrodzie – glicyny [8]. Do badań wytypowano dwie popularne, tanie i łatwo dostępne alkilobetainy: *N*-dodecylobetainę oraz *N*-(3-cocoamidopropylo)betainę. W pierwszym etapie (rys. 1) w środowisku acetonu sprotonowano obie betainy za pomocą kwasu chlorowodorowego, a następnie w metanolu przeprowadzono reakcje wymiany anionu chlorkowego na cztery aniony (rys. 2) posiadające aktywność herbicydową: 2,4-dichlorofenoksyoctanowy (2,4-D), 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy (MCPA), 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy (MCPP) oraz 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy (dikamba).



gdzie R = $C_{12}H_{25}$ lub $(CH_2)_3NHCO$-coco
A = 2,4-D lub MCPA lub MCPP lub dikamba

Rysunek 1. Synteza herbicydowych cieczy jonowych



Rysunek 2. Struktury wykorzystanych anionów herbicydowych

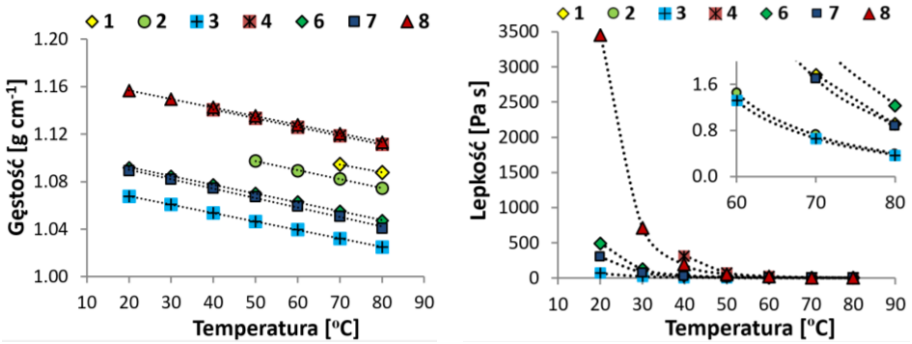
Zarówno chlorowodorki alkilobetain jak i produkty wymiany anionu otrzymano z wysokimi wydajnościami, które przekroczyły 90% (Tabela 1). Wszystkie sole kationem *N*-(3-cocoamidopropylo)-betainy (**5-8**) to ciecze w temperaturze pokojowej. Wśród produktów zawierających *N*-dodecylobetainę (**1-4**), sól **3** była cieczą, natomiast pozostałe sole były ciałami stałymi o temperaturze topnienia poniżej 100°C. Wszystkie spośród otrzymanych produktów to ciecze jonowe.

Tabela 1. Otrzymane sole

Sól	R	Anion	Wydajność (%)	Postać w temp. 25°C	Temperatura topnienia (°C)
1	$C_{12}H_{25}$	2,4-D	93	Ciało stałe	64-66
2	$C_{12}H_{25}$	MCPA	94	Ciało stałe	37-40
3	$C_{12}H_{25}$	MCPP	96	Ciecz	---
4	$C_{12}H_{25}$	dikamba	95	Ciało stałe	28-30
5	$(CH_2)_3NHCO$-coco[a]	2,4-D	92	Maź	---
6	$(CH_2)_3NHCO$-coco	MCPA	91	Ciecz	---
7	$(CH_2)_3NHCO$-coco	MCPP	93	Ciecz	---
8	$(CH_2)_3NHCO$-coco	dikamba	92	Ciecz	---

[a] coco - oznacza mieszaninę nasyconych podstawników alkilowych: C_8–5%, C_{10}–6%, C_{12}–50%, C_{14}–19%, C_{16}–14%, C_{18}–10%

Struktury otrzymanych cieczy jonowych potwierdzono m.in. za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), a następnie wyznaczono ich właściwości fizykochemiczne, takie jak lepkość, gęstość oraz rozpuszczalność w popularnych rozpuszczalnikach. Zaobserwowano, że otrzymane związki z reguły dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych o wysokiej polarności, takich jak metanol oraz DMSO, natomiast są słabo rozpuszczalne w wodzie. Ponadto obecność kationu *N*-(3-cocoamidopropylo)betainy spowodowała pogorszenie rozpuszczalności produktów w rozpuszczalnikach aerotycznych o średniej polarności takich jak acetonitryl czy octan etylu. W temperaturze 20°C gęstość otrzymanych cieczy jonowych (rys. 3) mieściła się w przedziale od 1,07 do 1,16 g/cm^3 i wraz ze wzrostem temperatury linowo malała dla wszystkich analizowanych produktów. Okazało się również, że sole z anionem dikamby (**4**, **8**) charakteryzowały się większymi wartościami gęstości w porównaniu z solami zawierającymi fenoksykarboksylany (**1-3**, **5-7**).



Rysunek 3. Wartości gęstości i lepkości dla cieczy jonowych **1-8** w zakresie temperatur 20-80°C

Ze względu na obecność grup karboksylowych w kationie, zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych, wartości lepkości otrzymanych związków były wysokie i w temperaturze 20°C mieściły się przedziale od 65 do 3462 Pa·s. Uzyskane wyniki wskazują, że sole te to płyny Newtonowskie, w których naprężenia ścinające zależą w sposób liniowy od szybkości ścinania. Należy również podkreślić, że ciecze jonowe z anionem dicamby (**4**, **8**) posiadały wielokrotnie wyższe wartości lepkości w porównaniu z pozostałymi produktami. Ponadto, wzrost temperatury powodował gwałtowny spadek tej wielkości fizykochemicznej, szczególnie w zakresie temperatur od 20 do 40°C, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi dla innych herbicydowych cieczy jonowych [6, 9, 10].
Ostatecznie, w doświadczeniach szklarniowych określono aktywność chwastobójczą zsyntezowanych soli wobec chwastów komosy białej (*Chenopodium album* L.), samosiewów rzepaku ozimego (*Brassica napus* L.) oraz chabra bławatka cornflower (*Centaurea cyanus* L.). Wszystkie przebadane związki zachowały aktywność biologiczną pochodzącą od wykorzystanych anionów (2,4-D, MCPA, MCPP oraz dikamba) i można je zaliczyć do grupy herbicydowych cieczy jonowych (HILs). Co więcej, charakteryzowały się one porównywalną lub wyższą aktywnością chwastobójczą od wykorzystanych standardów. Przykładowo, obie ciecze jonowe z anionem dikamby (**4**, **8**) zredukowały masę komosy białej o ok. 40% lepiej niż preparat komercyjny. Natomiast w przypadku aplikacji tych związków na samosiewy rzepaku ozimego skuteczność redukcji świeżej masy przekroczyła 50%, podczas gdy preparat komercyjny niemal nie wykazał oznak aktywności (13%).

Badania sfinansowano w ramach grantu z Narodowego Centrum Nauki (PRELUDIUM 6: 2013/11/N/ST5/01626) oraz dotacji dla młodych naukowców nr 03/32/DSMK/0712.

Literatura:

[1] P. Wasserscheid, T. Welton (2008) *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim
[2] W.L. Hough-Troutman, M. Smiglak, S. Griffin, W.M. Reichert, I. Mirska, J. Jodynis-Liebert, T. Adamska, J. Nawrot, M. Stasiewicz, R.D. Rogers, J. Pernak (2009) *Ionic liquids with dual biological function: sweet and anti-microbial, hydrophobic quaternary ammonium-based salts*, New J. Chem. 33:26-33
[3] J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk (2011) *Ionic liquids with herbicidal anions*, Tetrahedron 67:4838-4844
[4] J. Pernak, A. Syguda, K. Materna, E. Janus, P. Kardasz, T. Praczyk (2012) *2,4-D based herbicidal ionic liquids*, Tetrahedron 68:4267-4273
[5] J. Pernak, M. Niemczak, R. Giszter, J.L. Shamshina, G. Gurau, O.A. Cojocaru, T. Praczyk, K. Marcinkowska, R.D. Rogers (2014) *Glyphosate-based herbicidal ionic liquids with increased efficacy*, ACS Sustain. Chem. Eng 2:2845-2851
[6] J. Pernak, R. Giszter, A. Biedziak, M. Niemczak, R. Olszewski, K. Marcinkowska, T. Praczyk (2017) *Alkyl(C16, C18, C22)trimethylammonium-based herbicidal ionic liquids*, J. Agric. Food Chem. 65:260-269
[7] K. Marcinkowska, T. Praczyk, M. Gawlak, M. Niemczak, J. Pernak (2017) *Efficacy of herbicidal ionic liquids and choline salt based on 2,4-D*, Crop Prot. 98:85-93
[8] M. Niemczak, Ł. Chrzanowski, T. Praczyk, J. Pernak (2017) *Biodegradable herbicidal ionic liquids based on synthetic auxins and analogues of betaine*, New J. Chem. 41:8066-8077
[9] J. Pernak, M. Niemczak, Ł. Chrzanowski, Ł. Ławniczak, P. Fochtman, K. Marcinkowska, T. Praczyk (2016) *Betaine and carnitine derivatives as herbicidal ionic liquids*, Chem. Eur. J. 22:12012-12021
[10] J. Pernak, M. Niemczak, K. Materna, K. Żelechowski, K. Marcinkowska, T. Praczyk (2016) *Synthesis, properties and evaluation of biological activity of herbicidal ionic liquids with 4-(4-chloro-2-methylphenoxy)butanoate anion*, RSC Adv. 6:7330-7338

CHEMIA ORGANICZNA - KOMUNIKAT

SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA TETRAMERYCZNYCH SOLI AMONIOWYCH

Marta Pakiet, Iwona Kowalczyk, Małgorzata Wastowska*, Tomasz Pospieszny, Hanna Koenig, Bogumił Brycki

Pracownia Chemii Mikrobiocydów,
Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Umultowska 89b 61-614 Poznań
mwastowska@interia.pl

Tetrameryczne sole amoniowe to grupa związków wykazujących naturę zarówno hydrofilową jak i hydrofobową. Część hydrofobowa cząsteczki jest zwykle prostym lub rozgałęzionym łańcuchem węglowodorowym składającym się najczęściej z 8–18 atomów węgla. Natomiast część hydrofilowa jest grupą polarną lub jonową. Czynnikami, które wpływają na właściwości fizykochemiczne gemini surfaktantów są: długość łańcucha alkilowego, rodzaj łącznika, ilość czwartorzędowych atomów azotu, rodzaj grupy funkcyjnej występującej w cząsteczce oraz struktura molekularna [1,2]. Taka budowa cząsteczek amfifilowych sprawia, że związki te mają szerokie spektrum zastosowań w niemal każdej dziedzinie gospodarki. Substancje powierzchniowo czynne stosowane są m. in.: w produktach do pielęgnacji ciała, jako dodatki do farb, w materiałach wybuchowych, w przemyśle tekstylnym, spożywczym, petrochemicznym oraz farmaceutycznym [3].
Otrzymano tetrameryczne surfaktanty z różnymi łącznikami. Na podstawie technik spektroskopowych określono ich struktury.

Literatura:

[1] S. M. Tawfik, *J. Ind. Eng. Chem*., 2015, *28*, 171.
[2] B. Brycki, I. Kowalczyk, A. Kozirog, *Molecules*, 2011, *16*, 319.
[3] B. Brycki, I. H. Kowalczyk, A. Szulc, O. Kaczerewska, M. Pakiet, *Multifunctional Gemini Surfactants: Structure, Synthesis, Properties and Applications*, str. 97-155, w *Application and characterization of sufractants*, etydor R. Najar, INTECH, Chorwacja, 2017.

CHEMIA ORGANICZNA - KOMUNIKAT

CHIRALNE [4+6] ORGANICZNE KLATKI MOLEKULARNE

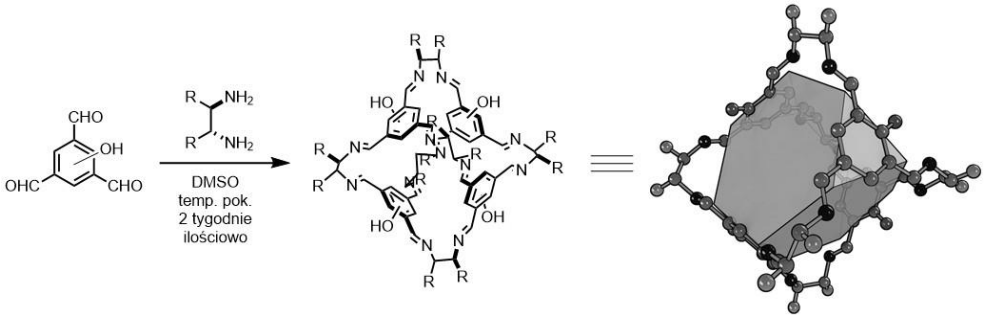
Małgorzata Petryk[1,2]*, Joanna Szymkowiak[1, 2], Marcin Kwit[1, 2]

[1] *Pracownia Stereochemii Organicznej, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89B, 61-614 Poznań*
[2] *Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii, ul. Umultowska 89C, 61-614 Poznań*
** e-mail: malgorzata.petryk@amu.edu.pl*

W ostatnich latach, synteza nowych organicznych makrocykli i klatek molekularnych stanowi dynamicznie rozwijającą się dziedzinę chemii organicznej. Tylko niewielka ilość struktur tego typu otrzymywana jest przez reakcje pozwalające na odwracalne tworzenie wiązań kowalencyjnych [1]. Reakcja iminowania, bazująca na koncepcji dynamicznej chemii wiązań kowalencyjnych (ang. *Dynamic Covalent Chemistry*), pozwala na otrzymywanie różnorodnych dużych pierścieni i klatek molekularnych z strukturalnie predysponowanych substratów.

W naszym Zespole, opracowana została metoda syntezy klatek molekularnych o nietypowej, dla związków organicznych, symetrii *T* [2]. Związki tego typu mogą być zdolne do selektywnej *enkapsulacji*, czyli wiązania wewnątrz klatki jonów lub cząsteczek obojętnych strukturalnie dopasowanych do wewnętrznej luki klatki [3].

Nowa metoda syntezy klatek molekularnych, zaprezentowana tutaj, opiera się na kondensacji 2,4,6-triformylofenolu z różnymi wicynalnymi diaminami i pozwala na efektywne otrzymywanie nowej klasy związków typu COF (ang. *covalent organic frame)* (Rys. 1).



Rysunek 1. Otrzymywanie chiralnych klatek salenowych

Obecność grupy hydroksylowej powoduje obniżenie symetrii aldehydu, a modyfikacja warunków syntezy pozwala w prosty sposób modelować niektóre właściwości produktu, np. porowatość.

Literatura:

[1] S-L. Huang, G-X. Jin, H-K. Luo, T.S.A. Hor (2015) Chem. Asian J. 10, 24.
[2] P. Skowronek, J. Gawroński (2008), Org. Lett., 10, 4755.
[3] T. Hasell, J. L. Culshaw, S. Y. Chong, M. Schmidtmann, M. A. Little, K. E. Jelfs, E. O. Pyzer-Knapp, H. Shepherd, D. J. Adams, G. M. Day, A. I. Cooper, (2014) J. Am. Chem. Soc., 136, 1438.

CHEMIA ORGANICZNA - KOMUNIKAT

SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA TETRAMERYCZNYCH SOLI AMONIOWYCH

Marta Pakiet, Iwona Kowalczyk, Małgorzata Wastowska, Tomasz Pospieszny, Hanna Koenig, Bogumił Brycki

Pracownia Chemii Mikrobiocydów, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
ul. Umultowska 89b 61-614 Poznań
mwastowska@interia.pl

Tetrameryczne sole amoniowe to grupa związków wykazujących naturę zarówno hydrofilową jak i hydrofobową. Część hydrofobowa cząsteczki jest zwykle prostym lub rozgałęzionym łańcuchem węglowodorowym składającym się najczęściej z 8–18 atomów węgla. Natomiast część hydrofilowa jest grupą polarną lub jonową. Czynnikami, które wpływają na właściwości fizykochemiczne gemini surfaktantów są: długość łańcucha alkilowego, rodzaj łącznika, ilość czwartorzędowych atomów azotu, rodzaj grupy funkcyjnej występującej w cząsteczce oraz struktura molekularna [1,2]. Taka budowa cząsteczek amfifilowych sprawia, że związki te mają szerokie spektrum zastosowań w niemal każdej dziedzinie gospodarki. Substancje powierzchniowo czynne stosowane są m. in.: w produktach do pielęgnacji ciała, jako dodatki do farb, w materiałach wybuchowych, w przemyśle tekstylnym, spożywczym, petrochemicznym oraz farmaceutycznym [3].
Otrzymano tetrameryczne surfaktanty z różnymi łącznikami. Na podstawie technik spektroskopowych określono ich struktury.

Literatura:

[1] S. M. Tawfik, J. Ind. Eng. Chem., 2015, 28, 171.
[2] B. Brycki, I. Kowalczyk, A. Kozirog, Molecules, 2011, 16, 319.
[3] B. Brycki, I. H. Kowalczyk, A. Szulc, O. Kaczerewska, M. Pakiet, *Multifunctional Gemini Surfactants: Structure, Synthesis, Properties and Applications*, str. 97-155, w *Application and characterization of sufractants*, etydor R. Najar, INTECH, Chorwacja, 2017.

CHEMIA ORGANICZNA - KOMUNIKAT

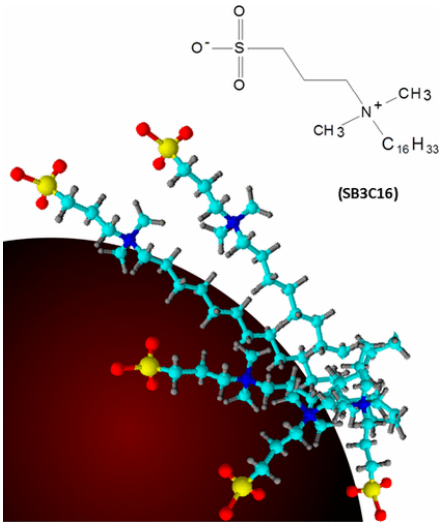
BADANIA NAD SYNTEZĄ I FUNKCJONALIZACJĄ STABILIZOWANYCH SULFOBETAINAMI NANOCZĄSTEK TLENKU MIEDZI

Marta Woźniak-Budych[1]*, Łucja Przysiecka[1], Barbara M. Maciejewska[1], Daria Wieczorek[2], Katarzyna Staszak[3], Marcin Jarek[1], Teofil Jesionowski[3], Stefan Jurga[1]

[1] *Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 85, 60-614 Poznań*
[2] *Wydział Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań*
[3] *Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
* *e-mail: marta.budych@amu.edu.pl*

Abstrakt: W pracy zaprezentowano nowy sposób otrzymywania stabilizowanych sulfobetainami nanocząstek tlenku miedzi (Cu_2O NPs) o rozmiarach: 2-45 nm. Otrzymane wyniki wskazują, że nanocząstki tlenki miedzi, z uwagi na unikatowe właściwości mogą zostać wykorzystane zarówno w leczeniu, jak i diagnostyce nowotworów.

W pracy zaprezentowano nowy sposób otrzymywania stabilizowanych sulfobetainami nanocząstek tlenku miedzi (Cu2O NPs) o rozmiarach: 2-45 nm. Dzięki zastosowaniu sulfobetainy SB3C16 (N-heksadecylo-N,N-dimetylo-3-amonio-1-propanosulfonian, Rys.1a), jako stabilizator reakcji, uzyskano nanocząstki o różnych rozmiarach i morfologii. Za pomocą technik takich jak transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), dyfraktometria rentgenowska (XRD, WAXS) i spektroskopia fluorescencyjna (PL) określono rozmiar, kształt, strukturę i optyczne właściwości wytworzonych nanocząstek.
W celu wykorzystania otrzymanych nanocząstek tlenku miedzi w tzw. terapii celowanej, ich powierzchnię zmodyfikowano kwasem hialuronowym oraz glutationem. Przeprowadzone badania cytotoksyczności wykazały, że stabilizowane sulfobetainami nanocząstki Cu2O hamują proliferację komórek nowotoworych raka szyjki macicy (HeLa), jak również zdrowych komórek (fibroblastów). Funkcjonalizacja nanocząstek Cu2O za pomocą specyficznych ligandów zapewniła efektywne dostarczenie nanocząstek do komórek nowotworowych, bez jednoczesnego wzrostu cytotoksyczności względem zdrowych tkanek. Otrzymane wyniki wskazują, że nanocząstki tlenki miedzi, z uwagi na unikatowe właściwości mogą zostać wykorzystane zarówno w leczeniu, jak i diagnostyce nowotworów.



Rysunek 1.

Literatura:
[1] M. Woźniak-Budych, Ł. Przysiecka, B. Maciejewska et al. (2017) *Facile synthesis of sulfobetaine-stabilized Cu_2O nanoparticles and their biomedical potential*, ACS Biomaterials Science & Engineering, DOI: 10.1021/acsbiomaterials.7b00465

SEPARACJA - KOMUNIKAT

DOBÓR UKŁADU SORBENT-ELUENT DO WYDZIELANIA I ZATĘŻANIA PAKLITAKSELU Z PRÓBEK CIEKŁYCH

Martyna Caban[1], Joanna Zembrzuska[1]*, Bożena Karbowska[1], Anna Parus[2]

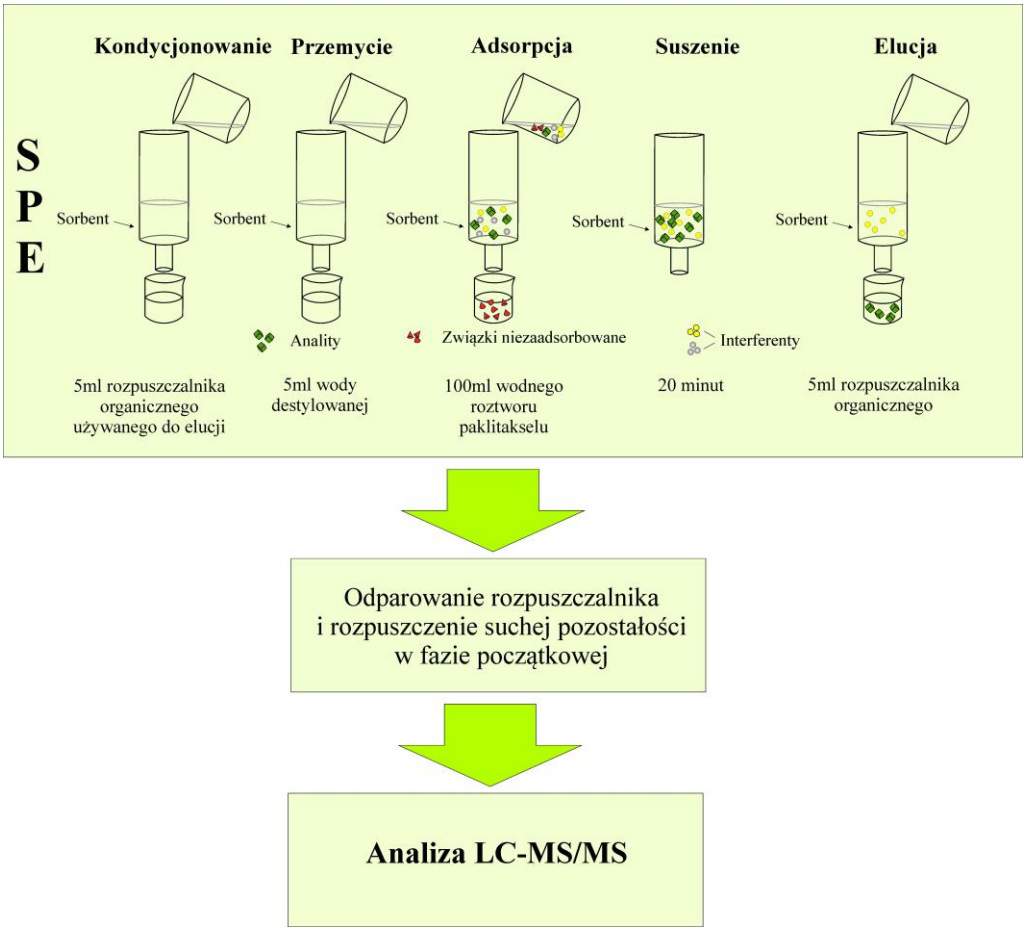
[1] *Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2] *Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
** e-mail: Joanna.Zembrzuska@put.poznan.pl*

Abstrakt: W pracy dobrano układ sorbent-eluent, pozwalający ilościowo wydzielić i zatężyć paklitaksel z matrycy wodnej techniką ekstrakcji do ciała stałego. W tym celu przeprowadzono serię eksperymentów, polegających na przeprowadzeniu ekstrakcji SPE z modelowych roztworów wodnych z użyciem różnych kolumienek i elucją z zastosowaniem różnych eluentów. Przebadano użyteczność kolumienek: OASIS HLB, Bakerbond C18 oraz Chromabond C18ec. Jako eluenty zastosowano takie rozpuszczalniki jak: metanol, acetonitryl, 2-propanol, aceton, octan etylu. Uzyskane wyniki dowiodły, że ze względu na uzyskany najwyższy odzysk (98%) najlepszym układem sorbent-eluent jest układ: kolumienka Chromabond C18ec-acetonitryl. Alternatywnymi układami sorbent-eluent jakie mogą zostać wykorzystane do wydzielania paklitakselu, dla których odzysk wyniósł około 94% są OASIS HLB z elucją octanem etylu oraz J.T. Chromabond C18ec z elucją propan-2-olem. W pracy została również opracowana i zwalidowana metodyka oznaczeń paklitakselu techniką LC-MS/MS.

Nowotwory są plagą współczesnej cywilizacji, z którą ludzkość próbuje walczyć. W obecnych czasach poszukuje się nowych substancji zwalczających raka. Paklitaksel (Taxol, Taxol A) jest substancją czynną stosowaną w chemioterapii od lat 90-tych XX wieku. Stosuje się go podczas leczenia: niedrobno komórkowego raka płuc, raka jajnika, raka jąder, nowotworów występujących w obrębie szyi i głowy, a także raka piersi [1-3]. Pomimo występowania wielu skutków ubocznych jak duszności czy supresja szpiku, nudności, łysienie i biegunki, jest często stosowany ze względu na swoją skuteczność. Jego działanie polega na zahamowaniu mitozy komórek rakowych, w skutek czego komórki obumierają [1,2,4].

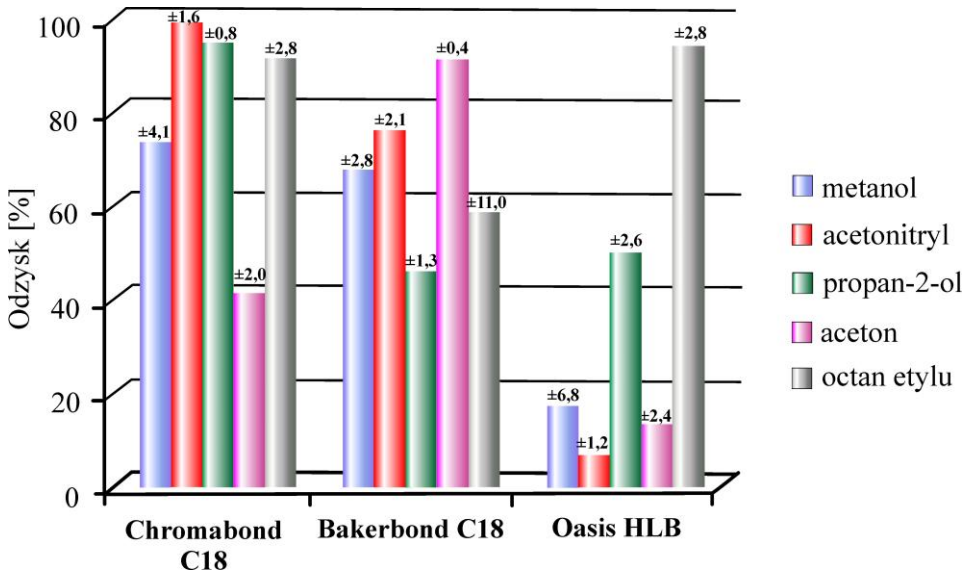
Opisane w literaturze metody analityczne oznaczania paklitakselu w płynach ustrojowych oparte są głównie na ekstrakcji ciecz-ciecz oraz wysokosprawnej chromatografii cieczowej [3,5]. Ponieważ ekstrakcja ciecz-ciecz nie jest techniką spełniającą założenia zielonej chemii, dlatego w niniejszej pracy podjęto się opracowania metody wydzielania tego związku na drodze ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Istotne było dobranie odpowiedniego układu sorbent - eluent, który pozwalałyby uzyskać satysfakcjonujący odzysk analitu. Skuteczność SPE badano techniką LC-MS/MS. Dlatego też na potrzeby tej pracy została opracowana metoda LC-MS/MS a następnie walidowana. Analit został rozdzielony na kolumnie Hypersil Gold C18, zastosowano elucję gradientową. Fazą ruchomą była mieszanina 0,1% kwasu mrówkowego oraz acetonitrylu. Detekcję paklitakselu prowadzono wykorzystując tryb pracy MRM tandemowego spektrometru mas.

Adsorpcję paklitakselu z modelowych próbek wodnych prowadzono z wykorzystaniem kolumienek: Waters OASIS HLB, Macherey-Nagel Chromabond C18 ec, J.T. Baker Bakerbond C18. Elucję zaadsorbowanego paklitakselu prowadzono przy użyciu następujących rozpuszczalników: metanol, acetonitryl, propan-2-ol, aceton, octan etylu. Badania prowadzono na wodzie wodociągowej (100 ml) wzbogaconej 0,1 µg paklitakselu. Na Rysunku 1 przedstawiono schemat procedury SPE.



Rysunek 1. Etapy procedury ekstrakcji do ciała stałego paklitakselu z matrycy wodnej

Na rysunku 2 przedstawiono otrzymane średnie odzyski paklitakselu dla wszystkich badanych układów sorbent – eluent. Najwyższy odzysk, wynoszący 98,4% uzyskano dla układu kolumienka Chromabond C18ec –acetonitryl. Zadowalające odzyski, wynoszące minimalnie 90%, uzyskano również dla układów: kolumienka OASIS HLB-octan etylu, kolumienka Chromabond C18ec – propan-2-ol, kolumienka Chromabond C18ec – octan etylu oraz kolumienka Bakerbond C18 – aceton.



Rysunek 2. Średnie odzyski paklitakselu z matrycy wodnej dla przebadanych układów sorbent-eluent

Ze względu na najwyższy odzysk zaadsorbowanego analitu z przebadanych układów zaleca się prowadzić ekstrakcję do ciała stałego paklitakselu z matryc wodnych stosując kolumienkę Chromabond C18ec z elucją acetonitrylem. Alternatywnymi układami sorbent-eluent jakie mogą zostać wykorzystane do wydzielania paklitakselu, dla których odzysk wyniósł około 94% są OASIS HLB z elucją octanem etylu oraz J.T. Chromabond C18ec z elucją propan-2-olem.

Badania zostały zrealizowane przy finansowym wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, projekt badawczy 03/31/DSPB/0338.

Literatura:

[1] S. F. Baldrey (2002) *Comparison of LC-UV and LC-MS-MS for the Determination of Taxol*, Chromatographia 55: 187-192
[2] G. Rajender (2010) *A novel paclitaxel coated drug eluting 316L stents*, International Journal of Pharma and Bio Sciences 1: 171-181
[3] He Lian(2013) *A rapid and sensitive determination of paclitaxel in rat plasma by UPLC-MS/MS method: Application to a pharmacokinetic study*, Asian Journal of Pharmaceutical Sciences, 8:199-205
[4] G. Rajender, Narayana (2010) *Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry Method for Determination of Paclitaxel in Human Plasma*, Pharmaceutica Analytica Acta 1:101. doi:10.4172/2153-2435.1000101
[5] K. Sung Chul (2005) *Sensitive HPLC method for quantitation of paclitaxel (Genexol®) in biological samples with application to preclinical pharmacokinetics and biodistribution*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 39:170–176

SEPARACJA - KOMUNIKAT

OZNACZANIE PARABENÓW I BISFENOLI W MLEKU TECHNIKĄ LC-MS/MS

Beata Czarczyńska-Goślińska[1*], Magdalena Anna Sklenarska[2], Agnieszka Zgoła-Grześkowiak[2], Janina Lulek[1]

[1] *Katedra i Zakład Technologii Postaci Leku, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego, Grunwaldzka 6, 60-780, Poznań*
[2] *Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
** e-mail: bgoslinska@ump.edu.pl*

W ostatnich latach coraz więcej uwagi zwraca się na powszechną obecność w środowisku związków zakłócających równowagę hormonalną. Wśród nich znalazły się m.in. parabeny stosowane jako konserwanty w kosmetykach i lekach oraz bisfenole stanowiące komponenty tworzyw sztucznych. Ksenobiotyki te są podejrzewane o działanie zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego organizmów żywych, a nawet o przyczynianie się do powstawania nowotworów. Z tego względu podjęto próbę oceny ich zawartości w mleku krowim i kobiecym. Anality wydzielano z matrycy do fazy organicznej z zastosowaniem techniki QuEChERS i oznaczano przy użyciu techniki LC-MS/MS. W próbkach mleka krowiego dostarczonego przez rolnika oznaczono etyloparaben i propyloparaben w stężeniach odpowiednio 129,6 ng/ml i 21,2 ng/ml. W próbkach mleka kobiecego od wolontariuszki wykryto jedynie propyloparaben w stężeniu poniżej granicy oznaczalności, a w próbkach mleka krowiego ze sklepu stwierdzono obecność etylo-, propylo- i butyloparabenu.

W ostatnich latach zaczęto coraz więcej uwagi poświęcać produktom zawierającym parabeny i bisfenole. Parabeny są popularnymi konserwantami w produktach kosmetycznych i farmaceutycznych. Bisfenol A jest używany do produkcji tworzyw sztucznych, papieru do drukarek termicznych, lakierów i klejów. Zarówno parabeny, jak i bisfenole należą do grupy substancji podejrzewanych o działanie zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego organizmów żywych [1,2], w tym o powodowanie niepłodności, a ponadto przypisuje się im nawet przyczynianie do powstawania nowotworów.

Ze względu na powszechność stosowania tych ksenobiotyków oraz istniejące doniesienia literaturowe na temat ich obecności w organizmie ludzkim [3,4] podjęto próbę oceny ich zawartości w mleku krowim i kobiecym. W pierwszej kolejności anality wydzielano z matrycy i oczyszczano. W tym celu stosowano technikę QuEChERS, co oznacza szybką (ang. ***Qu**ick*), prostą (ang. ***E**asy*), tanią (ang. ***Ch**eap*), efektywną (ang. ***E**ffective*), odporną (ang. ***R**ugged*) oraz bezpieczną (***S**afe*) technikę ekstrakcji. Przygotowanie próbki mleka do analizy obejmowało: ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym (acetonitrylem z dodatkiem 1% CH_3COOH), wysalanie warstwy wodnej chlorkiem sodu i siarczanem magnezu oraz oczyszczanie fazy acetonitrylowej ekstraktu za pomocą dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej, dSPE (ang. *dispersive solid phase extraction*). W tym celu ekstrakt przenoszono do zakręcanej fiolki z bezwodnym siarczanem (VI) magnezu wiążącym wodę i mieszaniną sorbentów, adsorbujących przede wszystkim tłuszcze obecne w mleku i zakłócające analizę, takich jak PSA, czyli żel krzemionkowy modyfikowany pierwszo-drugorzędową aminą i C18, czyli żel krzemionkowy modyfikowany grupami oktadecylowymi. Ekstrakt po oczyszczeniu odwirowywano przy użyciu mikrowirówki, przefiltrowywano i poddawano analizie LC-MS/MS. Próbki do analizy stanowiło mleko krowie pełnotłuste otrzymane od rolnika, mleko krowie ze sklepu o zawartości 3,2% tłuszczu i kobiece uzyskane od wolontariuszki za zgodą Komisji Bioetycznej.

W analizie chromatograficznej jako fazę stacjonarną zastosowano żel krzemionkowy modyfikowany łańcuchami oktadecylowymi, a jako fazę ruchomą mieszaninę acetonitrylu z roztworem 5 mM CH_3COONH_4. Opracowaną metodę zwalidowano. Przetestowano zakres liniowości, granicę wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ), odzysk i precyzję. Dla parabenów i bisfenolu S uzyskano bardzo dobry sygnał detektora. Liniowość dla tych związków oznaczono w zakresie od 0,5 – 400 ng/ml.

Ze względu na niższy sygnał otrzymany dla BPA i BPF dla związków tych zakres liniowości przesunięty jest o jeden rząd wielkości, tj. oznaczony został w zakresie od 5 do 4000 ng/ml. Współczynnik korelacji obliczony dla oznaczanych związków mieścił sie w zakresie od 0,9984 do 0,9999. LOD dla parabenów i bisfenolu S oszacowano w zakresie od 0,1 do 0,2 ng/ml, a LOQ od 0,3 do 0,6 ng/ml. Dla bisfenoli A i F uzyskano LOD odpowiednio 3,0 i 2,5 ng/ml, a LOQ odpowiednio 10,0 i 8,4 ng/ml.

W celu sprawdzenia odzysku analizowanych związków z mleka przygotowano próbki wzbogacone o anality na dwóch różnych poziomach stężeń (niższym i wyższym). Poziom niższy to parabeny i bisfenol S o stężeniu każdego z nich 10 ng/ml i bisfenole A i F o stężeniach 100 ng/ml. Poziom wyższy to 10 razy wyższe stężenie w stosunku do niższego. Otrzymane odzyski mieściły się w granicach od ok. 81 do 109% dla wszystkich oznaczanych związków za wyjątkiem bisfenolu S, gdzie odzysk był zaledwie 47% dla mleka wzbogaconego na niższym poziomie i 41% dla mleka wzbogaconego na wyższym poziomie. Większą od pozostałych związków polarnością bisfenolu S można wytłumaczyć jego słabą ekstrakcję do rozpuszczalnika organicznego. Dla niższego poziomu stężeń oznaczono precyzję w zakresie od 0,9 do 4,4% i jedynie dla etyloparabenu 13%. Dla wyższego poziomu stężeń uzyskano precyzję w zakresie od 0,4 do 4,1%.

W zanalizowanych próbkach wykryto tylko etylo-, propylo- i butyloparaben. W próbkach mleka krowiego otrzymanego od rolnika oznaczono ilościowo dwa parabeny. Etyloparaben znajdował się tam w ilości 129,6 ng/ml, zaś propyloparaben 21,2 ng/ml. W próbkach mleka kobiecego wykryto jedynie propyloparaben poniżej granicy oznaczalności. W próbkach mleka krowiego ze sklepu dostrzeżono obecność etylo-, propylo- i butyloparabenu. W przypadku tych próbek nie oznaczono ilościowo parabenów, ponieważ otrzymane wartości były mniejsze od granicy oznaczalności metody.

Badania zostały zrealizowane przy finansowym wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, projekt badawczy 03/31/DSPB/0341.

Literatura:

[1] D. Błędzka, J. Gromadzińska, W. Wąsowicz (2014) *Parabens. From environmental studies to human health*, Environment International, 67:27–42

[2] A. Usman, M. Ahmad (2016) *From BPA to its analogues: Is it a safe journey?* Chemosphere, 158:131-142

[3] E.P. Hines, P.Mendola, O.S. von Ehrenstein, X. Ye, A.M. Calafat., S.E.Fenton (2015) *Concentrations of environmental phenols and parabens in milk, urine and serum of lactating North Carolina women*, Reproductive Toxicology, 54:120-128

[4] X.Ye, A.M. Bishop, L.L. Needham, A.M. Calafat (2008) *Automated on-line column-switching HPLC-MS/MS method with peak focusing for measuring parabens, triclosan, and other environmental phenols in human milk*, Analytica Chimica Acta, 622:150-156

SEPARACJA - KOMUNIKAT

ZASTOSOWANIE UKŁADU LC-ESI-QTOF DO PROFILOWANIA METABOLITÓW W EKSTRAKTACH ROŚLIN Z RODZAJU HYPERICUM W ANALIZIE SZLAKU SYNTEZY HIPERYCYNY

J. Idkowiak[1], M. Stobiecki[1], Ł. Marczak[1]*, A. Kimáková[2], K. Kimáková[2], E. Čellárová[2]

[1] Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk, Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań
[2] Wydział Genetyki Uniwersytetu w Koszycach, Mánesova 23, 04001, Koszyce, Słowacja
** lukasmar@ibch.poznan.pl*

Abstrakt: Hiperycyna, obok hiperforyny, jest głównym związkiem aktywnym obecnym roślinach z rodzaju dziurawców. Jest ona naturalnym fotouczulaczem stosowanym w fotodynamicznej terapii nowotworów oraz wykazuje działanie przeciwdepresyjne. Pomimo wielu naukowych wysiłków i podejmowanych badań, szlaki biosyntezy hiperycyny nie są jeszcze w pełni poznane. Celem podjętych przez nas badań było określenie związku pomiędzy substancjami potencjalnie zaangażowanymi w biosyntezę hiperycyny, ze szczególnym uwzględnieniem kluczowego związku pośredniego szlaku biosyntezy.

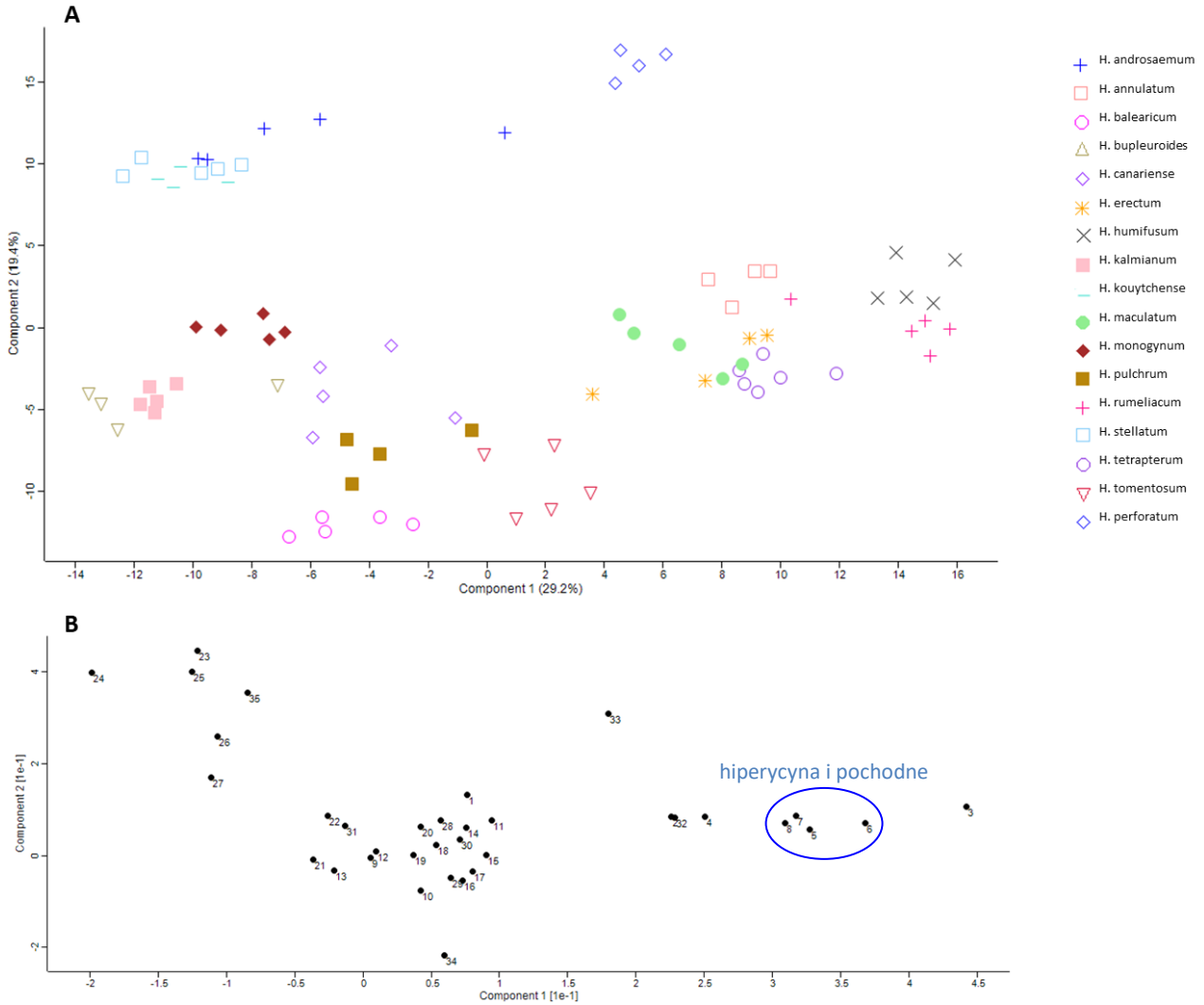
Wyniki wcześniejszych badań [1] sugerują że prekursorem hiperycyny jest emodyna lub antron emodyny, jednakże nadal brakuje dowodów eksperymentalnych potwierdzających taki przebieg syntezy hiperycyny. Nasze wyniki, oparte na analizach LC/MS/MS wskazują na to, iż to inny związek – bis-antrachinon skiryna, jest silnie związany z biosyntezą hiperycyny. To twierdzenie zdaje się potwierdzać fakt, że skiryna została przez nas zidentyfikowana we wszystkich gatunkach dziurawca produkujących hiperycynę, w przeciwieństwie do emodyny oraz antronu emodyny obecnego nie tylko w dziurawcach, ale także w innych gatunkach roślin, które nie produkują hiperycyny. Ponadto, wyniki zarówno analiz statystycznych PCA, jak i analizy hierarchicznej wykorzystywanych w naszym badaniu do określenia relacji pomiędzy badanymi metabolitami z kilkunastu gatunków Hypericum, wskazują na powiązanie skiryny z pochodnymi hiperycyny, podczas gdy emodyna oraz jej antron lokalizowano w odrębnej grupie. Pomimo, że skiryna została zidentyfikowana i zaproponowana jako potencjalny prekursor protohyperycyny w dziurawcu zwyczajnym we wcześniejszych badaniach [2], brakowało dotąd złożonego podejścia metabolomicznego potwierdzającego przypuszczalny jej udział w syntezie hiperycyny. Uzyskane przez nas wyniki poszerzają wiedzę o potencjalnej roli skiryny i wskazują, że związek ten można traktować jako kluczowy element pośredni w biosyntezie hiperycyny.

Analizy ekstraktów roślinnych wykonywano w układzie UPLC-MS/MS (Waters Acquity UPLC połączony ze spektrometrem micrOToF-Q Bruker Daltonics). W celu identyfikacji związków, wykonano szereg analiz CID MS/MS. Analizy celowane MS/MS przeprowadzono przy energii kolizji od 15 do 30 eV (tryb jonów dodatnich) i od 25 do 30 eV (tryb jonów ujemnych). W eksperymentach pseudo-MS^3 energia kolizyjna wewnątrz źródła (ISCID) rosła od 0 do 80 lub 85 eV odpowiednio w trybie jonów dodatnich i ujemnych. Instrument działał przy rozdzielczości wyższej niż 17 000 FWHM a widma rejestrowano w zakresie 50-1000 m/z.

W celu wykonania analizy porównawczej zidentyfikowanych związków, dla każdego z nich wykreślano chromatogramy pojedynczych jonów, a uzyskane piki chromatograficzne integrowano. Tak uzyskane dane liczbowe zebrano w formie tabelarycznej (Excel) a następnie wprowadzono do programu do obliczeń statystycznych (Perseus). Następnie, wszystkie wartości numeryczne zostały przekształcone na skalę logarytmiczną, a wszystkie próbki zostały pogrupowane wg gatunku. Następnie brakujące wartości

zostały zastąpione przez imputację. Po wszystkich przekształceniach wykonano analizę PCA, a następnie do analizy hierarchicznej, dane znormalizowano za pomocą algorytmu Z-score.

W oparciu o analizy standardów oraz na podstawie interpretacji widm MS/MS zidentyfikowano 35 metabolitów obecnych w 17 gatunkach dziurawca. Wśród zidentyfikowanych związków znalazły się hiperycyna oraz inne naftodiantrony, flawonoidy oraz estry chinowe kwasów fenyloprpenowych. Zidentifkowano również kilka związków nieznanych wcześniej z literatury takich jak ester kwasu chinowego i kryptosporyny. Na podstawie danych jakościowych wykonano szereg względnych, celowanych analiz ilościowych, których wyniki poddano analizie porównawczej. Analiza PCA (Rys. 1) wykazała, że profile metabolomiczne zbadanych gatunków istotnie się od siebie różnią i pozwoliła wyznaczyć np. gatunki bogate w hiperycynę oraz jej pochodne (związki 5-8).



Rysunek 1 Analiza PCA uzyskanych danych, (A) rozkład próbek dla składowych 1,2; (B) rozkład analitów dla składowych 1,2

Wyniki analizy hierarchicznej wykazały, że skiryna grupuje się razem z naftodiantronami co jest istotną przesłanką sugerującą, że związek ten może być ich prekursorem.

Emodyna oraz antron emodyny nie były obecne we wszystkich gatunkach dziurawca bogatych w hiperycynę a ich profil dla wszystkich gatunków plasuje je hierarchicznie osobno, co sugeruje, że nie są one bezpośrednimi prekursorami dla hiperycyny.

Literatura:

[1] J. Hölzl, M. Petersen (2003) *Secondary Metabolites Content of Hypericum sp. in Different Stages and Plant Part,* w E. Ernst, *Hypericum: The Genus Hypericum*. Taylor and Francis; New York, USA
[2] SMA. Zobayed, F. Afreen, E. Goto, T. Kozai (2006) *Plant – environment interactions: accumulation of hypericin in dark glands of Hypericum perforatum*, Annals of Botany 98: 793–804.

SEPARACJA - KOMUNIKAT

EKSTRAKCJA KOBALTU(II) I NIKLU(II) W MODULE MEMBRANOWYM Z UŻYCIEM CYANEXU 272

Małgorzata Janiszewska*, Martyna Rzelewska, Magdalena Regel-Rosocka

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: malgorzata.j.janiszewska@doctorate.put.poznan.pl*

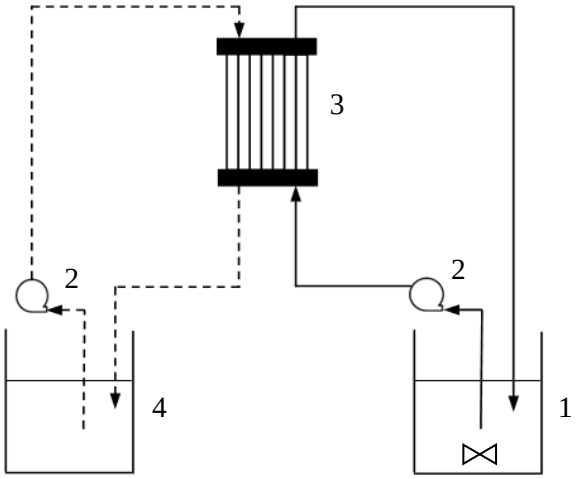
Abstrakt: Celem badań było przeprowadzenie ekstrakcji niklu(II) i kobaltu(II) w module membranowym (MBSX). Surówkę stanowiły modelowe roztwory siarczanowe tych metali oraz roztwór rzeczywisty, powstały po roztwarzaniu elementów ze stali nierdzewnej. W procesie zastosowano moduł typu hollow-fiber ze względu na dużą powierzchnię roboczą tego typu układów. Ekstrakcję prowadzono przeciwprądowo z użyciem komercyjnego ekstrahenta Cyanex 272. Analizie poddano również proces ekstrakcji i jednoczesnej reekstrakcji jonów metali z naładowanej fazy organicznej do roztworu 1 M kwasu siarkowego(VI) i wpływ takiego sposobu prowadzenia procesu na separację jonów metali. W tym celu po stronie fazy organicznej wytwarzano pseudoemulsję Cyanexu 272 z kwasem siarkowym, którą następnie wprowadzano do modułu.

Naturalne zasoby niklu i kobaltu zlokalizowane są głównie w skałach laterytowych. Zawartość tych metali wynosi odpowiednio około 2,5% i 0,15% [1]. Oba metale są kluczowe dla przemysłu elektronicznego związanego z produkcją elektrod do baterii litowo-jonowych [2]. Różnego typu stale nierdzewne zawierają duże ilości niklu. W konsekwencji, 65% pozyskiwanego surowca, wykorzystuje się w produkcji stali [3]. Kobalt stosowany jest do powlekania niektórych typów stali, znajdujących zastosowanie w ogniwach paliwowych [4]. Intensywny wzrost zapotrzebowania na te produkty, wpływa znacząco na kondycję surowców geologicznych oraz cenę wyrobów końcowych. Duże wymagania z zakresu ochrony środowiska, pociągające za sobą konieczność redukcji strumieni odpadowych kierowanych do ekosystemów, również mają niebagatelny wpływ na ilość i sposoby wydobywania metali. Z tych względów konieczne jest intensywne poszukiwanie możliwości odzysku surowców z gotowych produktów po zakończeniu ich cyklu życia. Metody ekstrakcyjne umożliwiają skuteczne wydzielenie metali, nawet z bardzo rozcieńczonych roztworów, bez konieczności stosowania wysokich temperatur, dzięki czemu wypierają techniki pirometalurgicznego odzysku metali. Dodatkową korzyścią jest redukcja gazów odlotowych i pyłów oraz popiołów powstających podczas pirometalurgicznego przerobu surowców [5]. Pierwszym etapem ekstrakcyjnego odzysku metali z odpadów jest ich przeniesienie do roztworu w procesie ługowania, który umożliwia rozdział cennych surowców od stałych pozostałości, takich jak obudowy z tworzywa. Powstałą mieszaninę metali poddaje się rozdziałowi z użyciem odpowiednio dobranego ekstrahenta. W przypadku siarczanowych roztworów kobaltu(II) i niklu(II), separację umożliwiają ekstrahenty kwasowe, takie jak kwas bis(2-etyloheksylo)fosforowy (D2EHPA) [6] czy bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowy (Cyanex 272) [7]. Cyanex 272 jest obecnie bardzo popularnym ekstrahentem z tego typu mieszanin [8, 9]. W celu obniżenia kosztów reagentów, zaproponowano również zastosowanie synergistycznych mieszanin ekstrahentów [10].

Fazę organiczną w ekstrakcji stanowił 0,6 M roztwór Cyanexu 272 (Cytec Industries) w rozpuszczalniku parafinowym Shellsol D70, z dodatkiem 5% obj. dekanolu. Stężenia metali w siarczanowych fazach wodnych mieściły się w zakresie 2,5-15 g/dm^3 kobaltu oraz 2,5-25 g/dm^3 niklu. Roztwory modelowe przygotowano przez rozpuszczenie siarczanów kobaltu(II) oraz niklu(II) w wodzie dejonizowanej. Roztwór rzeczywisty pochodził z roztwarzania elementów stalowych. Ekstrakcję prowadzono przy pH

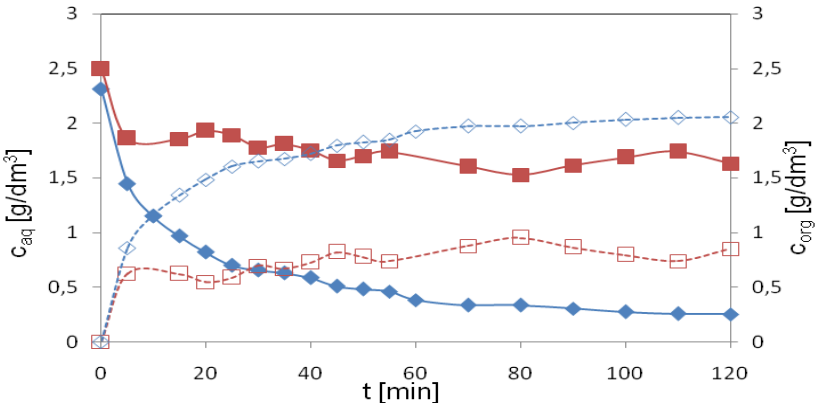
około 5, regulując odczyn za pomocą roztworu wodorotlenku sodu. Jako roztwór reekstrahujący stosowano 1 M kwas siarkowy(VI). Reekstrakcję prowadzono poza układem lub jednocześnie z ekstrakcją, wprowadzając do modułu po stronie fazy organicznej pseudoemulsję 0,6 M Cyanexu 272 z 1 M H_2SO_4.

Ekstrakcję prowadzono w module membranowym typu hollow-fiber o efektywnej powierzchni membrany równej 1,4 m^2. Metoda ekstrakcji membranowej (MBSX) łączy zalety klasycznej ekstrakcji ciecz-ciecz, takie jak selektywność czy ułatwiony transport jonów, z niedyspersyjnym kontaktem faz zapewnionym przez polimerowe wydrążone włókna. Schemat układu badawczego zaprezentowano na Rysunku 1.



Rysunek 2. Schemat układu MBSX. (1) roztwór wyjściowy, (2) pompa, (3) moduł hollow-fiber, (4) faza organiczna lub pseudoemulsja (Cyanex 272 i H_2SO_4)

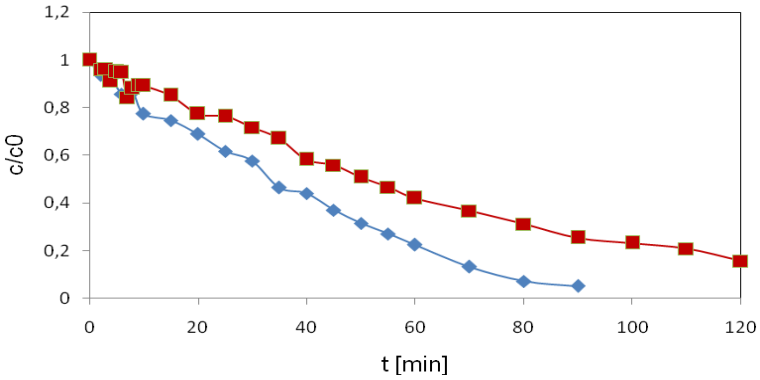
Wstępne badania przeprowadzono z użyciem roztworów modelowych o stężeniu około 2,5 g/dm^3 Co(II) i Ni(II). Uzyskane wyniki zaprezentowano na Rysunku 2. Po dwóch godzinach prowadzenia procesu, wydzielono ponad 95% kobaltu(II), podczas gdy ekstrakcja niklu(II) mieściła się w zakresie 30-36%, przekraczając tym samym wartość teoretyczną (<20%) spodziewaną dla pH 5,2. Może to wynikać z braku możliwości kontroli warunków wewnątrz modułu, mogącej prowadzić do miejscowych skoków odczynu.



Rysunek 3. Zmiana stężenia (♦,◇) kobaltu(II) i (■,□) niklu(II) w fazie wodnej (linia ciągła) i organicznej (linia przerywana).

Intensywne mieszanie Cyanexu 272 z kwasem siarkowym(VI) umożliwia wytworzenie pseudoemulsji, która ulega rozdzieleniu w ciągu kilku minut po zatrzymaniu mieszania. Zachowanie stosunku objętościowego fazy organicznej do roztworu reekstrahującego na poziomie 5:1 powoduje zatężenie

uzyskanego roztworu metali. Na rysunku 3 zaprezentowano zmianę stężenia kobaltu w fazie wodnej podczas ekstrakcji z roztworu rzeczywistego prowadzonej z jednoczesną reekstrakcją oraz bez niej.



Rysunek 4. Zmiana stężenia kobaltu(II) w fazie wodnej. Proces prowadzony (♦) z oraz (■) bez jednoczesnej reekstrakcji

Na podstawie danych przedstawionych na Rys. 3 można stwierdzić, iż jednoczesna ekstrakcja i reekstrakcja umożliwia osiągnięcie wyższego stopnia ekstrakcji Co(II) z fazy wodnej niż w przypadku ekstrakcji bez odbierania Co(II) z naładowanej fazy organicznej. Taki sposób prowadzenia procesu (ekstrakcja i reekstrakcja) wpływa również na jego kinetykę, przyspieszając osiągnięcie przez układ stanu równowagi.

Wstępne wyniki badań wskazują, że proces MBSX umożliwia efektywne wydzielenie kobaltu(II) z siarczanowych roztworów zawierających sole kobaltu(II) oraz niklu(II). Utrzymywanie odczynu fazy wodnej na poziomie około 5 zapewnia znaczną selektywność ekstrakcji w stosunku do jonów kobaltu. Dzięki włączeniu do MBSX jednoczesnej reekstrakcji, następuje ciągła regeneracja fazy organicznej, co wpływa zarówno na szybkość ekstrakcji jak i jej efektywność.

Pracę sfinansowano w ramach grantu 03/32/DSMK/0714

Literatura:

[1] M. J. Cracknell, N. H. Jansen (2015) *Natural Virtual Core Library HyLogging data and Ni-Co laterites: a mineralogical model for resource exploration, extraction and remediation*, Aust. J. Earth Sci. 63: 1053-1067.
[2] X. Chen, Y. Chen, T. Zhou, D. Liu, H. Hu, S. Fan (2015) *Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries*, Waste Manage. 38: 349-356.
[3] B. K. Reck, V. S. Rotter, (2012) *Comparing growth rates of nickel and stainless steel use in the early 2000s*, J. Ind. Ecol. 16(4): 518-528.
[4] H. Falk-Windisch, J. Claquesin, M. Sattari, J-E. Svensson, J. Froitzheim (2017) *Co- and Ce/Co-coated ferritic stainless steel as interconnect material for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, J. Power Sources 343: 1-10.
[5] B. Pośpiech (2012) *Hydrometalurgiczne technologie odzysku metali szlachetnych i nieżelaznych ze zużytych katalizatorów*, Przem. Chem. 91(10): 2008-2010.
[6] C. S. Sousa Jr., M. Nascimento, I. O. C. Masson, O. G. C. Cunha (2011) *Modeling of cobalt and nickel extraction by solvent extraction in sulfate media with D2EHPA in isoparaffin*, TMS Annual Meeting 1: 309-316.
[7] F. Xiao, Y. Wang, X. Shen, Z. Li, J. M. Perera, G. W. Stevens (2017) *Effect of SDS on kinetics for Co-Cyanex 272 complex in neutral micellar phase*, Hydrometallurgy 167: 36-38.
[8] M. Regel-Rosocka, K. Staszak, K. Wieszczycka, A. Masalska (2016) *Removal of cobalt(II) and zinc(II) from sulphate solutions by means of extraction with sodium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate (Na-Cyanex 272)*, Clean Techn. Environ. Policy 18: 1961-1970.
[9] J. Hereijgers, T. Vandermeersch, N. Van Oeteren, T. Breugelmans, W. De Malsche (2016) *Separation of Co(II)/Ni(II) with Cyanex 272 using a flat membrane microcontactor: Stripping kinetics study, upscaling and continuous operation*, Chem. Eng. Res. Des., 111: 305-315.
[10] C. Y. Cheng, K. R. Barnard, W. Zhang, Z. Zhu, Y. Pranolo (2016) *Recovery of nickel, cobalt, copper and zinc in sulphate and chloride solutions using synergistic solvent extraction*, Chinese J. Chem. Eng. 24: 237-248.

SEPARACJA - KOMUNIKAT

WYDZIELANIE KWASU ALFA-KETOGLUTAROWEGO Z WIELOSKŁADNIKOWYCH ROZTWORÓW WODNYCH TECHNIKĄ ELEKTRODIALIZY Z MEMBRANĄ BIPOLARNĄ

Mateusz Szczygiełda*, Krystyna Prochaska

Zakład Technologii Chemicznej/ Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: mateusz.m.szczygielda@doctorate.put.poznan.pl*

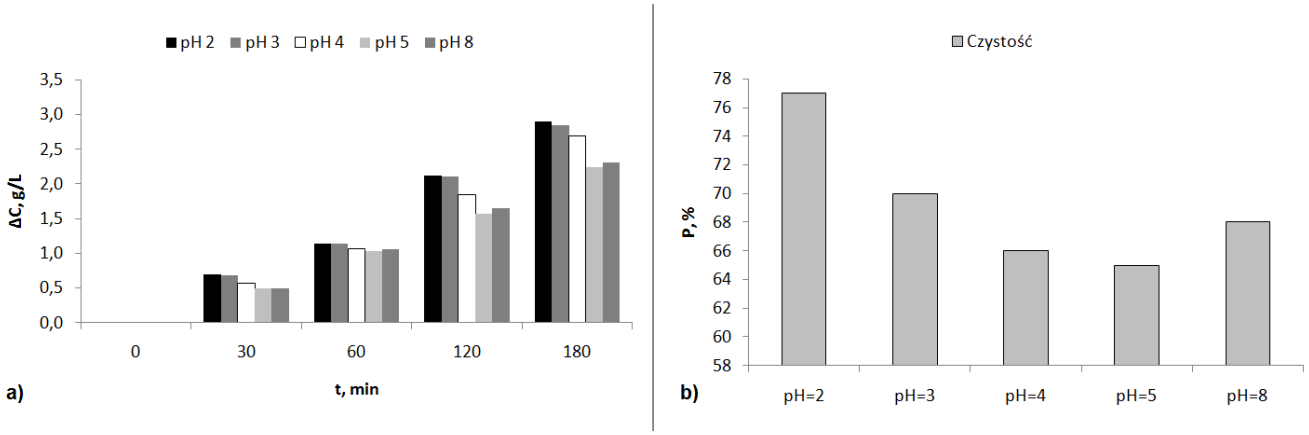
Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono fragment badań mających na celu sprawdzenie przydatności procesu elektrodializy z membraną bipolarną (EDBM) do wydzielania kwasu alfa-ketoglutarowego (AKG) z roztworów wieloskładnikowych oraz ustalenie wpływu parametrów pracy układu (wyjściowego składu oraz pH roztworu separowanego jak również zastosowanej gęstość prądu) na efektywność i wydajność EDBM, a także czystość produktu końcowego. Uzyskane wyniki wskazują, że dobór odpowiednich parametrów układu pozwala na otrzymanie większej ilości produktu w komorze koncentratu z jednoczesnym ograniczeniem transportu pozostałych składników obecnych w separowanym roztworze. W konsekwencji prowadzi to do znacznego wzrostu wydajności prądowej procesu jak i czystości uzyskanego AKG. Dodatkowo, zastosowanie stosu elektrodialitycznego o konfiguracji membran: membrana anionowymienna (AM)-membrana bipolarna (BP) pozwala na całkowite odseparowanie związków jonowych od związków nie wykazujących charakteru jonowego.

Kwas alfa-ketoglutarowy (AKG) jest małocząsteczkowym związkiem organicznym należącym do grupy tzw. ketokwasów karboksylowych, który w swojej strukturze zawiera zarówno grupy karboksylowe, jak i grupę ketonową [1]. Dodatkowo warto podkreślić, iż kwas alfa-ketoglutarowy jest ważnym związkiem pośrednim w cyklu kwasu trikarboksylowego (TCA), glikolizie oraz posiada szeroki zakres zastosowań głównie w przemyśle farmaceutycznym oraz medycynie [2-3]. Wyróżnić należy trzy podstawowe metody produkcji kwasu AKG tj. 1) synteza chemiczna z bursztynianu dietylu i szczawianu dietylu, 2) enzymatyczna biokonwersja kwasu L-glutaminowego oraz 3) mikrobiologiczna konwersja odpadowych źródeł węgla z zastosowaniem mikroorganizmów, w tym drożdży *Yarrowia lipolytica* [4]. Wprawdzie rozwój procesów należących do grupy białej biotechnologii daje nadzieję na przyjazne dla środowiska pozyskiwanie cennych metabolitów, jednakże wysokie koszty oczyszczania, separacji i zatężania głównych produktów fermentacji z wieloskładnikowych płynów pofermentacyjnych sprawiają, że wprowadzenie procesów mikrobiologicznej konwersji na skalę przemysłową jest wciąż ograniczone.
Wyróżnić można szereg metod stosowanych w procesach separacji związków organicznych z płynów pofermentacyjnych obok metod klasycznych (ekstrakcja, adsorpcja, strącanie, wymian jonowa, krystalizacja) ważne znaczenie mają techniki należące do grupy technik membranowych zarówno ciśnieniowych (mikro-, ultra- i nanofiltracja), jak i prądowych (elektrodializa klasyczna i elektrodializa z membraną bipolarną) [5-6]. Wydaje się, iż zastosowanie membranowych technik separacji posiadających szereg zalet jak: możliwość łatwego powiększania skali, wysoką efektywność procesów, a także brak konieczności stosowania niebezpiecznych chemikaliów daje nadzieje na efektywne, bezodpadowe i przyjazne dla środowiska wydzielanie głównych produktów fermentacji z pominięciem etapu zakwaszania [7].
Szczególną rolę pośród membranowych technik separacyjnych stosowanych w procesach wydzielania kwasów organicznych z roztworów wieloskładnikowych odgrywa elektrodializa z membraną bipolarną (EDBM). EDBM jest procesem należącym do grupy prądowych technik membranowych, w którym migracja jonów przez odpowiednie membrany jonowymienne następuje pod wpływem zewnętrznego

źródła prądu elektrycznego. Warto podkreślić, że najważniejszą cechą membrany bipolarnej (BP) (składającej się z dwóch warstw: anionowymiennej (AM) i kationowymiennej (CM)) jest zdolność do produkcji jonów H^+ oraz OH^- powstałych w wyniku rozszczepienia wody obecnej w cienkiej przestrzeni katalitycznej (o grubości 2 nm) rozdzielającej obie warstwy jonowymienne [8]. W konsekwencji zastosowanie EDBM o konfiguracji stosu: membrana anionowymienna-membrana bipolarna w procesie wydzielania kwasów organicznych z płynów pofermentacyjnych, pozwala nie tylko na transport anionów kwasowych, ale także bezpośrednią konwersję soli do formy kwasowej, a więc bezpośrednie otrzymanie kwasu organicznego z pominięciem etapu zakwaszania. Warto również dodać, że szereg podstawowych parametrów procesowych jak: skład oraz pH roztworu separowanego, a także wartość zastosowanej gęstość prądu mają istotny wpływ zarówno na efektywność i wydajność separacji, jak i czystość produktu końcowego.

W niniejszej pracy przedstawiono fragment badań mających na celu sprawdzenie przydatności procesu elektrodializy z membraną bipolarną do wydzielania kwasu alfa-ketoglutarowego z wieloskładnikowych roztworów wodnych oraz ustalenie wpływu wybranych parametrów pracy układu na efektywność i wydajność procesu EDBM. Analizowano wpływ wyjściowego składu oraz pH roztworu separowanego, a także zastosowanej gęstości prądu. Zastosowanie procesu EDBM miało na celu wydzielenie kwasu AKG od pozostałych związków obecnych w separowanym płynie, a także jednoczesną konwersją soli sodowej AKG do formy kwasowej z pominięciem etapu zakwaszania generującego znaczne ilości produktu odpadowego.

Procesy elektrodializy z membraną bipolarną prowadzono w czasie 180 min., w dwukomorowym elektrodializerze wyposażonym w membrany firmy PCCell GmbH, Niemcy, o całkowitej powierzchni aktywnej membran równej 64 cm^2. W badaniach zastosowano stos o konfiguracji typu: membrana anionowymienna (AM) - membrana bipolarna (BP). Roztwór elektrolitu stanowił 0,3 M Na_2SO_4 o objętości 1 L. Separacji poddano wieloskładnikowy roztwór modelowy o składzie: AKG (5 g/L), kwas mlekowy (3,8 g/L), kwas octowy (1,7 g/L), kwas propionowy (0,7 g/L), etanol (0,7 g/L), glukoza (0,3 g/L).



Rysunek 1 Zmiana przyrostu stężenia AKG w komorze koncentratu w czasie procesu EDBM a) oraz czystość uzyskanego produktu po procesie EDBM b), C_{0dil}= 5 g/L, C_{0kon}= 3 g/L, i = 65 A/m^2, T= 25 ºC

Na podstawie danych przedstawionych na rys. 1 a) widać wyraźnie, że obniżenie początkowego pH roztworu separowanego prowadzi do znacznego przyrostu stężenia kwasu AKG w komorze koncentratu podczas procesu EDBM. Jak opisano w naszych poprzednich badaniach [9] obniżenie początkowego pH roztworu diluatu znacząco skraca czas konkurencji w transporcie przez AM pomiędzy anionami AKG a anionami OH^- generowanymi w czasie elektrodializy na katodzie (główny produkt reakcji redukcji wody). Dodatkowo jak pokazano na rys. 1 b) obniżenie początkowego pH roztworu separowanego wpływa również na wzrost czystości uzyskanego produktu końcowego. Efekt ten związany jest

z ograniczeniem transportu pozostałych kwasów obecnych w separowanym płynie (kwas mlekowy, kwas octowy, kwas propionowy), które przy niskim początkowym pH=2 wciąż występują w formie kwasowej. Dodatkowo należy zaznaczyć, że we wszystkich przeprowadzonych procesach EDBM zastosowanie stosu elektrodialitycznego o konfiguracji membran: membrana anionowymienna (AM)- membrana bipolarna (BP) pozwala na całkowite odseparowanie związków jonowych (kwasy organiczne) od związków nie wykazujących charakteru jonowego (glukoza, etanol).

Podziękowania: Badania finansowane ze środków DSPB/0701/2017

Literatura:

[1] Song Y., Li J., Shin H-D., Liu L., Du G., Chen J., (2016) *Biotechnological production of alpha-keto acids: Current status and perspectives*., Bioresource Technol. 219: 716-724.
[2] Otto C., Yovkova V., Barth G., (2011) *Overproduction and secretion of α-ketoglutaric acid by microorganisms.*, Appl. Microbiol. Biotechnol. 92: 689-695.
[3] Yao K., Yin Y., Li X., Xi P., Wang J., Lei J., Hou Y., Wu G., (2012) *Alpha-ketoglutarate inhibits glutamine degradation and enhances protein synthesis in intestinal porcine epithelial cells*., Amino Acids. 42: 2491-2500.
[4] Zeng W., Du G., Chen J., Li J., Zhou J., (2015) *A high-throughput screening procedure for enhancing α-ketoglutaricacid production in Yarrowia lipolytica by random mutagenesis*., Process Biochem. 50: 1516-1522.
[5] Hao J., Xu F., Liu H., Liu D., *Downstream processing of 1,3-propanediol fermentation broth*, (2006) J. Chem. Technol. Biot. 85: 102-108.
[6] Woźniak M. J., Prochaska K., *Fumaric acid separation from fermentation broth using nanofiltration (NF) and bipolar electrodialysis (EDBM)*. (2014). Sep. Purif. Technol. 125: 179–186.
[7] Wang Y., Zhang N., Huang C., Xu T., (2011) *Production of monoprotic, diprotic, and triprotic organic acids using electrodialysis with bipolar membranes: Effect of cell configurations*. J. Membr. Sci. 385-386: 226-233.
[8] Szczygiełda M., Antczak J., Prochaska K., (2017) *Separation and concentration of succinic acid from post-fermentation broth by bipolar membrane electrodialysis (EDBM)*. Sep. Purif. Technol. 181: 53-59.
[9] Szczygiełda M., Prochaska K., (2017) *Alpha-ketoglutaric acid production using electrodialysis with bipolar membrane*. J. Membr. Sci., 536: 37-43.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

DEGRADACJA BIAŁEK Z WYKORZYSTANIEM TRYPSYNY IMMOBILIZOWANEJ NA NOŚNIKACH MAGNETYCZNYCH

Katarzyna Antecka[1,]*, Jakub Zdarta[1], Artur Jędrzak[1], Magdalena Łuczak[2], Teofil Jesionowski[1]

[1] Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2] Europejskie Centrum Bioinformatyki i Genomiki, Polska Akademia Nauk, ul. Noskowskiego 12/14, Poznań, Polska
** e-mail: katarzyna.a.antecka@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Immobilizacja enzymów jest procesem, który w znacznym stopniu poprawia stabilność jak i inne właściwości biokatalizatorów, a co za tym idzie, umożliwia ich wykorzystanie w różnych warunkach pH oraz temperatury. Istotną kwestią jest jednak odpowiedni dobór nośnika – tak, aby był on nierozpuszczalny w środowisku reakcji, a jego grupy funkcyjne wykazywały powinowactwo do grup obecnych w strukturze białka. W niniejszej pracy zaprezentowano otrzymywanie materiałów hybrydowych magnetyt - chityna i magnetyt - lignina, a następnie ich wykorzystanie, jako nośników w procesie unieruchamiania, czyli immobilizacji trypsyny. Aby potwierdzić skuteczność wykorzystanej metody syntezy matryc oraz efektywną immobilizację enzymu, posłużono się szeregiem analiz, a działanie trypsyny sprawdzono w procesie proteolizy albuminy. Wyniki, otrzymane po analizie FTIR, potwierdzają skuteczność immobilizacji enzymu na wytworzonych nośnikach. Świadczy o tym obecność sygnałów, charakterystycznych dla każdego ze składników katalizatora heterogenicznego.

Enzymy, jako naturalne katalizatory, cechują się wysoką selektywnością i specyficznością, przez co katalizują szereg reakcji chemicznych [1]. Są szeroko stosowane w wielu dziedzinach nauki oraz przemysłu, ale szczególną rolę odgrywają w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, medycznym a także drzewno-papierniczym [2]. Niestety, efektywność biokatalizatorów często bywa ograniczona z powodu ich niskiej stabilności chemicznej i termicznej. W celu poprawy odporności enzymów na zmienne warunki środowiska reakcyjnego oraz możliwości wielokrotnego wykorzystania białek katalitycznych, poddaje się je procesowi immobilizacji. Unieruchomienie ma na celu związanie danego białka z nośnikiem, przez co zwiększa się jego aktywność, a także zostaje wydłużone działanie katalityczne [3].

Kluczową kwestią w procesie immobilizacji jest dobór matrycy, na której unieruchamiane są enzymy. Odpowiedni materiał powinien charakteryzować się wysokim powinowactwem do wiązanego biokatalizatora, a także być relatywnie tani oraz przyjazny dla środowiska naturalnego. Obecnie wykorzystuje się szeroką gamę związków, zarówno pochodzenia organicznego jak i nieorganicznego, lecz coraz częściej, w roli nośników, sprawdzają się matryce kompozytowe, bowiem ze względu na swoje właściwości umożliwiają związanie większej ilości białka katalitycznego przy jednoczesnym zwiększeniu jego ochrony przed negatywnym działaniem zmiennych warunków reakcyjnych [4].

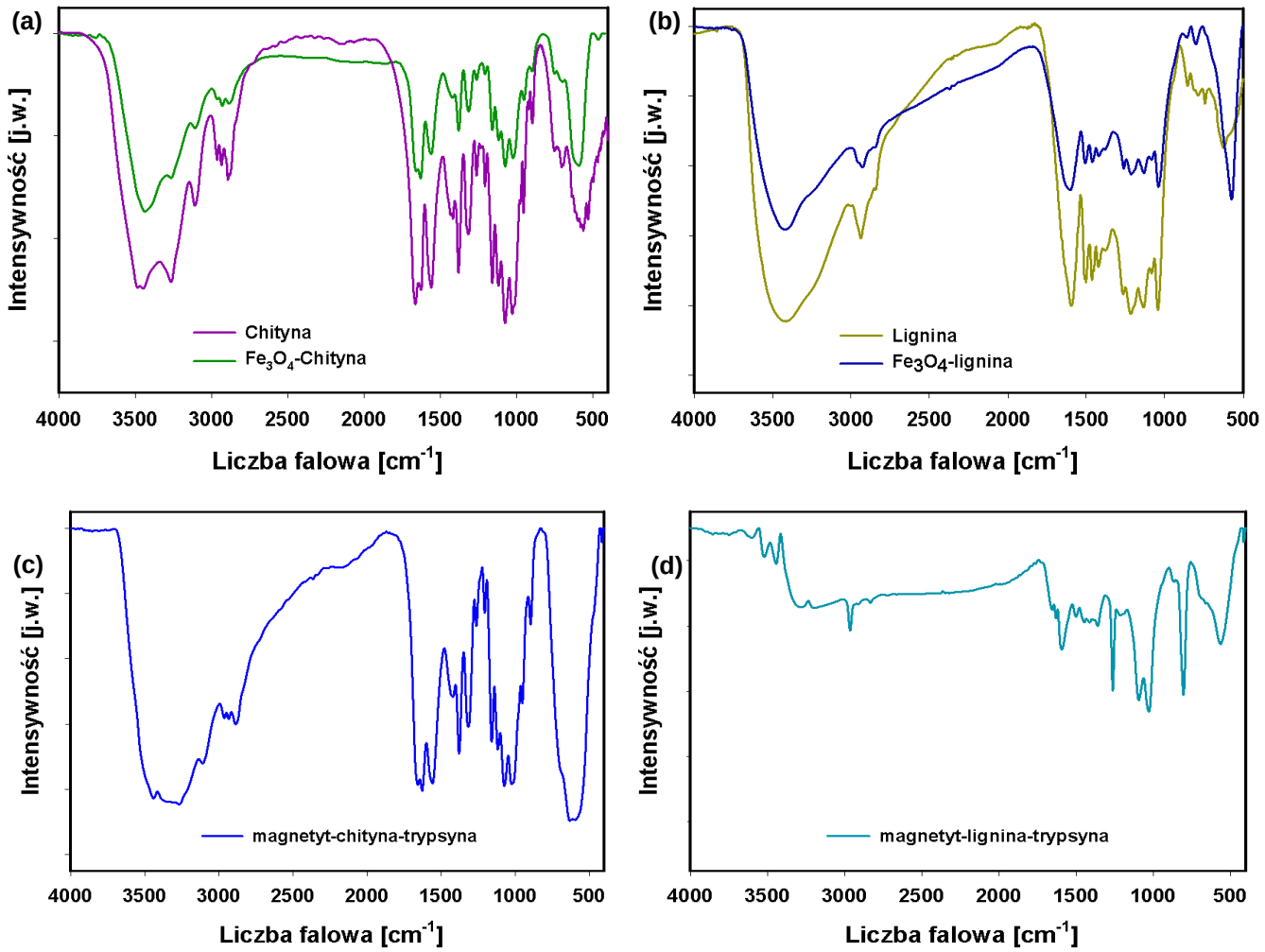
Trypsyna (EC 3.4.21.4) jest enzymem, który wytwarzany jest w trzustce ssaków. Jej rolą jest rozkład białek na krótsze łańcuchy peptydowe, a właściwości tego białka pozwalają na jego wykorzystanie głównie w przemyśle spożywczym, np. przy ekstrakcji przypraw, stabilizacji piwa czy produkcji pokarmów dla niemowląt [5].

Celem przedstawionej pracy była synteza cząstek magnetytu, a następnie połączenie ich z materiałami organicznymi: chityną i ligniną. Wytworzone materiały hybrydowe posłużyły do

immobilizacji trypsyny, dzięki czemu katalizator heterogeniczny został wykorzystany do reakcji proteolizy albuminy.

Pierwszy etap badań przedstawionej pracy polegał na syntezie magnetytu z odpowiednich soli żelaza, a ważnym aspektem było prowadzenie reakcji w atmosferze gazu obojętnego (azotu) w celu uniknięcia utlenienia jonów Fe^{2+}, co uniemożliwiłoby efektywne otrzymanie magnetytu. Następny etap prac dotyczył syntezy materiałów hybrydowych magnetyt - chityna oraz magnetyt - lignina. W tym celu wykorzystano uprzednio zsyntezowany magnetyt oraz odpowiednio przygotowane biopolimery – ligninę oraz chitynę. Oba materiały hybrydowe zostały przygotowane przy jednakowym stosunku masowym prekursorów (1:1). Po zakończeniu procesu syntezy, materiały hybrydowe zostały wydzielone od mieszaniny reakcyjnej za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego. W następnym etapie prac, otrzymane matryce hybrydowe posłużyły do unieruchomienia trypsyny. W tym celu wykorzystano roztwór trypsyny o stężeniu 5 mg/ml, do którego dodano benzamidynę, jako substancję stabilizującą, oraz 100 mg jednego z nośników magnetycznych. Zimmobilizowany enzym wykorzystano do proteolizy surowiczej albuminy wołowej. Wykorzystanie zarówno wolnej, jak i immobilizowanej trypsyny, miało na celu porównanie procesu rozkładu albuminy przez enzym natywny oraz przez enzym unieruchomiony na magnetycznych nośnikach.

Aby potwierdzić skuteczną immobilizację enzymu oraz dokonać charakterystyki otrzymanych materiałów hybrydowych wraz z unieruchomioną trypsyną, wykonano szereg analiz, między innymi spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Na Rys. 1. przedstawiono widma zsyntezowanych nośników oraz wytworzonych układów biokatalitycznych z unieruchomioną trypsyną.



Rysunek 1. Widmo FTIR: (a) chityna i magnetyt - chityna, (b) lignina i magnetyt - lignina, (c) magnetyt -chityna - trypsyna oraz (d) magnetyt - lignina – trypsyna

Po przeanalizowaniu powyższych widm można stwierdzić, że synteza materiałów hybrydowych oraz immobilizacja trypsyny przebiegła efektywnie. Widma materiałów hybrydowych zawierają sygnały pochodzące zarówno od biopolimerów, jak i otrzymanego wcześniej magnetytu (sygnał przy liczby falowej 574 cm^{-1}, charakterystyczny dla drgań rozciągających wiązań Fe–O). Widma FTIR wytworzonych katalizatorów heterogenicznych magnetyt - chityna - trypsyna jak i magnetyt - lignina - trypsyna, odznaczają się obecnością sygnałów charakterystycznych dla zastosowanych nośników, jak i unieruchomionej trypsyny. Szczególną uwagę warto zwrócić na sygnały przy wartościach liczby falowej: 1639, 1530 i 1261 cm^{-1} pochodzących odpowiednio od drgań wiązań amidowych I, II i III-rzędowych w strukturze biokatalizatora. Ich obecność świadczy o efektywnej immobilizacji wykorzystanego enzymu na zsyntezowanych materiałach hybrydowych.

Praca została sfinansowana i przygotowana w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki zgodnie z decyzją nr DEC-2015/19/N/ST8/02220.

Literatura:

[1] T. Jesionowski, J. Zdarta, B. Krajewska (2014) *Enzyme immobilization by adsorption: A review*, Adsorption 20:801-821
[2] V. Madhavi, S.S. Lele (2009) *Laccase: properties and applications*, Bioresources 4:1694-1717
[3] R. Rodrigues, C. Ortiz, A. Berenguer-Murcia, R. Torres, R. Fernandes-Lafuente (2013) *Modifying enzyme activity and selectivity by immobilization*, Chemical Society Reviews 42:6290-6307
[4] P. Kafarski, B. Lejczak (1994) *Chemia bioorganiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
[5] K. Weaver, C. Kelley (2012) *Trypsin: Structure, biosynthesis and functions. Functions/applications of trypsin in food processing and food science research*, Nova Science Publishers, New York.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

WYTWARZANIE METABOLITÓW WTÓRNYCH PRZEZ BAKTERIE STYMULOWANE Z WYKORZYSTANIEM WYBRANYCH NANOKOMPOZYTÓW

Adrian Augustyniak[1]*, Krzysztof Cendrowski[2], Martyna Barylak[2], Ewa Mijowska[2], Paweł Nawrotek[1]

[1] Katedra Immunologii, Mikrobiologii i Chemii Fizjologicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,
[2] Katedra Fizykochemii Nanomateriałów, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,
al. Piastów 45, 70-311 Szczecin
** e-mail: adrian.inpersona@gmail.com*

Abstrakt: Testowanie nowoczesnych nanomateriałów zazwyczaj ogranicza się do określania toksyczności tych substancji wobec wybranych organizmów modelowych, w tym bakterii. Istnieją przesłanki by sądzić, że subletalne dawki nanomateriałów mogą prowadzić do stymulacji komórek drobnoustrojów. Celem niniejszej pracy była ocena potencjału aplikacyjnego nanomateriałów krzemowych i węglowych do stymulacji wytwarzania barwników i substancji przeciwdrobnoustrojowych przez wybrane bakterie z rodzaju *Pseudomonas* i *Streptomyces*. Wykorzystane zostały metody hodowlane oraz spektrofotometryczne. Badania wykazały możliwość stymulacji metabolizmu wtórnego badanych drobnoustrojów. Uzyskane wyniki wyznaczają nowy kierunek w badaniach nanomateriałów z wykorzystaniem modeli mikrobiologicznych. Stymulacja metabolizmu wtórnego potencjalnie może zostać wykorzystana w biotechnologii do pozyskiwania użytecznych substancji.

Nowe nanomateriały są syntetyzowane każdego roku na masową skalę. Mnogość ich zastosowań powoduje, że są skutecznie wdrażane do produkcji w elektronice, budownictwie, rolnictwie, a także przemyśle kosmetycznym i spożywczym [1]. Jednym z zastosowań nanostruktur jest wykorzystywanie ich właściwości przeciwdrobnoustrojowych. Z drugiej strony spowodowało to pojawienie się potencjalnego zagrożenia dla środowiska naturalnego wskutek skażenia nanomateriałami [2]. Drobnoustroje zostały wskazane jako dobry model do testowania toksyczności nanomateriałów [3]. Ostatnie wyniki wykazują iż nanomateriały mogą stymulować określoną aktywność drobnoustrojów, w tym taką jak wytwarzanie metabolitów wtórnych [4], [5].

Celem niniejszej pracy było przetestowanie wybranych nanokompozytów krzemowych i węglowych względem możliwości ich wykorzystania w stymulacji wytwarzania barwników i substancji przeciwdrobnoustrojowych.

Materiał badawczy stanowiły dwa referencyjne szczepy *Pseudomonas aeruginosa* i *P. fluorescens*, a także trzy szczepy promieniowców – referencyjny *Streptomyces griseus* oraz dwa dzikie szczepy *Streptomyces* sp. zdolne do wytwarzania barwników, wyizolowane z gleb użytkowanych rolniczo pochodzących z półwyspu bałkańskiego. Nanokompozytami wybranymi do eksperymentów były nanorurki i nanosfery krzemowe funkcjonalizowane ditlenkiem tytanu, nanorurki węglowe funkcjonalizowane nanocząstkami miedzi, a także płatki tlenku grafenu funkcjonalizowane nanocząstkami kobaltu.

Drobnoustroje były hodowane na podłożach zestalonych agarem (Tryptone Soy Agar, Starch Casein Agar) oraz pożywkach płynnych (Tryptone Soy Broth, Starch Casein Broth) suplementowanych mikroelementami Trace Salts Solution wg [6]. Wytwarzanie barwników było oceniane metodami spektrofotometrycznymi (pomiar absorbancji i fluorescencji) i poprzez cyfrową analizę obrazu (ImageJ), natomiast indukcja antagonizmu szczepów była oceniana w teście dyfuzyjno-krążkowym zgodnie

z zaleceniami EUCAST. Kontrolnie monitorowano toksyczność badanych nanomateriałów poprzez wyznaczenie krzywej wzrostu hodowli w przypadku bakterii z rodzaju *Pseudomonas* i test toksyczności ostrej w przypadku *Streptomyces* spp.

Wyniki badań potwierdzają hipotezę, która zakłada, że możliwa jest stymulacja drobnoustrojów poprzez nanokompozyty. Zjawisko wytwarzania metabolitów wtórnych może w tym wypadku zostać uzasadnione odpowiedzią drobnoustrojów na stres spowodowany obecnością nanokompozytów w środowisku wzrostu. Potwierdzono efekty stymulacji w postaci przyspieszenia wytwarzania barwników przez bakterie z rodzaju *Streptomyces*. Dodatkowo, stwierdzono, iż obecność nanokompozytów może spowalniać cykl życiowy promieniowców, co objawiało się późniejszym wytworzeniem spor na powierzchni kolonii, w porównaniu do hodowli kontrolnej. W przypadku *Pseudomonas aeruginosa* wytwarzanie piocyjaniny (a tym samym fluorescencja płynu pohodowlanego) było zależne od rodzaju nanomateriału i wykorzystanego szczepu referencyjnego.

Jednym z dobrze opisanych oddziaływań nanocząstek na komórki jest generowanie reaktywnych form tlenu [7]. Z drugiej strony wiadomo, że barwniki mogą działać jako antyoksydanty. Podobną reakcją na stres może być produkcja substancji przeciwdrobnoustrojowych, które w naturalnym środowisku bywają wykorzystywane przez drobnoustroje jako cząsteczki sygnałowe regulujące bioróżnorodność w otoczeniu [8]. Zaobserwowana w badaniach wzmożona aktywność metaboliczna drobnoustrojów pozwala przypuszczać, że nanomateriały zastosowane w odpowiedniej koncentracji będą w stanie stymulować produkcję metabolitów wtórnych bez istotnego hamowania wzrostu hodowli drobnoustrojów. Co więcej, nanokompozyty węgla i krzemu funkcjonalizowane nanocząstkami metali mogą być użyteczne w takiej stymulacji, ponieważ „rusztowanie" w postaci nanorurki lub nanosfery może przenosić nanocząstki metali w dawkach subletalnych, które uwalniają do środowiska umożliwiając interakcję z komórkami mikroorganizmów [5], [9]. Odpowiednia optymalizacja wytwarzania metabolitów wtórnych w procesach regulowanych nanokompozytami może więc w przyszłości przyczynić się do stworzenia procedur wspomagania przemysłowej produkcji tych substancji.

Literatura:

[1] P. Nawrotek, A. Augustyniak (2015) *Nanotechnologia w mikrobiologii- wybrane aspekty*, Postępy Mikrobiologii 3:275-282

[2] K. D. Grieger, I. Linkov, S. F. Hansen, A. Baun (2012) *Environmental risk analysis for nanomaterials: Review and evaluation of frameworks*, Nanotoxicology 6(2):196-212

[3] P. Holden, J. P. Schimel, H. Godwin (2014) *Five reasons to use bacteria when assessing manufactured nanomaterial environmental hazards and fates*, Current Opinion in Biotechnology 27:73-78

[4] M. Maurer-Jones, I. L. Gunsolus, B. M. Meyer, C. J. Christenson, C. L. Haynes (2013) *Impact of TiO_2 nanoparticles on growth, biofilm formation, and flavin secretion in Shewanella oneidensis*, Analytical Chemistry 85(12):5810-5818

[5] A. Augustyniak, K. Cendrowski, P. Nawrotek, M. Barylak, E. Mijowska (2016) *Investigating the Interaction Between Streptomyces sp. and Titania/Silica Nanospheres*, Water, Air & Soil Pollution 227:230

[6] E. B. Shirling, D. Gottlieb (1966) *Methods for characterization of Streptomyces species*, International Journal of Systematic Bacteriology 16(3):313-340

[7] J. Lemire, J. J. Harrison, R. J. Turner (2013) *Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications*, Nature Reviews Microbiology 11(6):371-384

[8] R. E. de Lima Procópio, I. R. da Silva, M. K. Martins, J. L. de Azevedo, J. M. de Araújo (2012) *Antibiotics produced by Streptomyces*, Brazilian Journal of Infectious Diseases 16(5):466-471

[9] K. Cendrowski, M. Peruzynska, A. Markowska-Szczupak, X. Chen, A. Wajda, J. Lapczuk, M. Kurzawski, R. J. Kalenczuk, M. Drozdzik, E. Mijowska (2014) *Antibacterial performance of nanocrystallined titania confined in mesoporous silica nanotubes*, Biomedical Microdevices 16(3):449-458

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

WYKORZYSTANIE CIECZY JONOWYCH I ENZYMÓW W PROCESIE OTRZYMYWANIA NANOCELULOZY

Marta Babicka*, Izabela Ratajczak

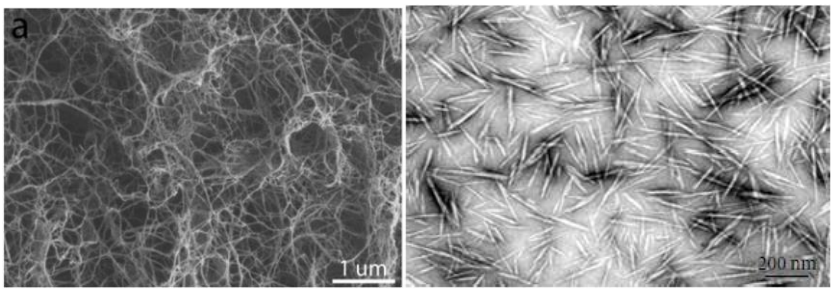
Katedra Chemii, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 75, 60-625 Poznań
g-mail: marta.babicka21@gmail.com

Abstrakt:. W pracy opisano sposoby otrzymywania nanocząsteczek celulozy z wykorzystaniem cieczy jonowych i enzymów. Najczęściej wykorzystywanymi cieczami jonowymi do otrzymywania celulozy o rozmiarach nanometrycznych, są imidazoliowe ciecze jonowe. Istnieje jednak cała gama stopionych soli stosowanych w reakcji hydrolizy celulozy. Natomiast metody enzymatyczne wykorzystujące cellulazy, pozwalają na rozkład biomasy z utworzeniem związków niskocząsteczkowych. Obie metody posiadają wiele zalet opisanych w pracy, jednak posiadają również wady, nadal nie pozwalające na zastosowanie ich w przemyśle.

Nanoceluloza jest materiałem, który łączy w sobie wyjątkowe właściwości materiałów o rozmiarach nanometrycznych (m. in. rozwinięta powierzchnia właściwa, dobre właściwości barierowe) z doskonale znanymi zaletami celulozy mikrokrystalicznej (biodegradowalność, dobre właściwości wytrzymałościowe, niska cena). Podczas najpopularniejszych procesów otrzymywania celulozy o rozmiarach nanometrycznych m.in. hydrolizy kwasowej, powstają duże ilości niebezpiecznych odpadów chemicznych, dlatego ze względu na ochronę środowiska poszukuje się alternatywnych, mniej toksycznych metod otrzymywania tego materiału [1, 2].
Głównym zastosowaniem nanocelulozy jest wykorzystywanie jej jako napełniacza poprawiającego właściwości mechaniczne materiałów kompozytowych. Kompozyty z napełniaczem nanocelulozowym wykazują większą elastyczność, wyższą odporność termiczną i mniejszą przepuszczalność dla powietrza i wody [3, 4]. Ponieważ nanocząsteczki celulozy nie rozpraszają światła widzialnego, wykorzystuje się je do wzmacniania przeźroczystych tworzyw sztucznych [5]. Ponadto, nanoceluloza stanowi doskonały dodatek do kompozytów biodegradowalnych (końcowe produkty degradacji celulozy to dwutlenek węgla i woda) [1].

Wybrane metody otrzymywania nanocelulozy

Nanoceluloza występuje w postaci celulozy krystalicznej (NCC - *nanocrystalline cellulose*), której rozmiary cząstek nie przekraczają 100 nm, oraz w postaci nanowłókien celulozowych (NFC - *nanofibrillated cellulose*), których średnica jest rozmiarów nanometrycznych, a długość jest znacznie większa. Cząstki celulozy nanokrystalicznej często porównuje się do ziaren ryżu, natomiast kształt nanowłókien celulozy przypomina spaghetti (rys.1) [7, 8]. Oba typy nanocelulozy są chemicznie podobne, jednak różni je stopień krystaliczności. W przypadku włókien można zaobserwować uporządkowanie amorficzne, które nie występuje w NCC [6].



Rysunek 1. Włókna i cząstki nanocelulozy [7, 8]

Najczęściej stosowanymi metodami otrzymywania nanocelulozy są: metody mechaniczne (np. mielenie, ucieranie), chemiczne (m.in. z wykorzystaniem cieczy jonowych, rozkład enzymatyczny) i fizyczne (np. z wykorzystaniem laserów o dużej mocy). Wymienione procesy polegają głównie na rozdrobnieniu już gotowego materiału makroskopowego na mniejsze cząsteczki [1]. Naturalne włókna pochodzenia roślinnego rozdrabnia się metodami termicznymi, chemicznymi oraz biotechnologicznymi wykorzystując proces biorafinacji. Proces polega na oczyszczaniu biomasy w celu wyizolowania celulozy, jednocześnie usuwając np.: pektyny, ligninę, hemicelulozę, związki mineralne. W dalszych etapach procesu, dzięki odpowiedniej obróbce, można zwiększyć reaktywność celulozy [9].

Wykorzystanie cieczy jonowych

Jednym ze sposobów wytwarzania nenocelulozy jest jej rozpuszczenie w cieczach jonowych, związkach zbudowanych z nieorganicznego anionu i organicznego kationu. Przykładami kationów wykorzystywanych do rozkładu celulozy są: 1-alkilo-3-metyloimidazol, 1-alkilo-2,3-dimetyloimidazol, 1-allilo-3-metyloimidazol, 1-allilo-2,3-dimetyloimidazol, 1-butylo-3-metylopirydyna i tetrabutylofosfon [10]. Pomimo tego, że imidazoliowe ciecze jonowe są najczęściej stosowane, poznana jest cała gama związków o charakterze jonowym, które w mniejszym lub większym stopniu rozpuszczają celulozę [11]. Na podstawie danych literaturowych, można stwierdzić, że akceptory wiązania wodorowego, takie jak OAc^-, $HCOO^-$, MeO^-, Cl^-, są bardziej skuteczne w procesie rozpuszczania celulozy. Natomiast ciecze jonowe zawierające aniony o niskiej zasadowości, nie są tak wydajne jako rozpuszczalniki. Ponadto, wiadomo że celuloza nie rozpuszcza się w cieczach jonowych, które zawierają nieskoordynowane aniony [11].

Celuloza rozpuszcza się w wielu cieczach jonowych, z których najefektywniejszymi są imidazoliowe ciecze jonowe. Najczęściej wykorzystuje się chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy (bmim Cl). Połączenie anionu chlorkowego z butylowymi łańcuchami bocznymi w kationie soli, pozwala na rozpuszczenie celulozy. Równie popularnym rozpuszczalnikiem dla celulozy jest wodorosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy (bmim HSO_4) [12]. Stwierdzono także, że celuloza rozpuszcza się dobrze w octanie 1-etylo-3-metyloimidazoliowym (emim Ac) [12]. Otrzymywanie nanocelulozy z wykorzystaniem tego cieczy jonowych obecnie stosowane jest tylko w skali laboratoryjnej. W celu obniżenia lepkości mieszaniny reakcyjnej, często reakcja prowadzona jest w podwyższonej temperaturze. Do wytrącenia produktu stosuje się rozpuszczalniki np. wodę lub aceton i dąży się do ponownego wykorzystania cieczy jonowej, wcześniej ją poddając oczyszczaniu [1, 12].

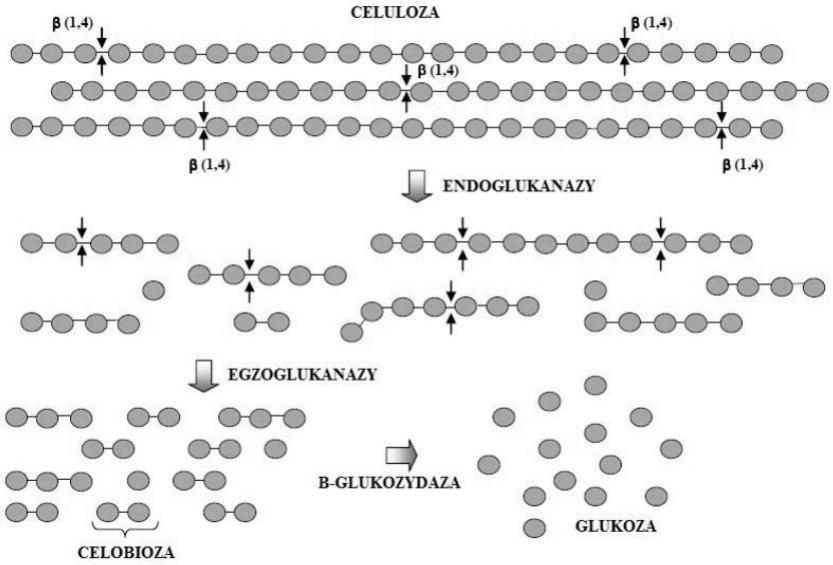
Zastosowanie cieczy jonowych sprawia, że miejsca katalityczne mają dużo lepszy dostęp do wiązania β-glikozydowego, co ułatwia reakcję hydrolizy celulozy. Ciecze jonowe mogą rozpuścić celulozę, hemicelulozę i ligninę w znacznie łagodniejszych warunkach, bez degradacji struktury łańcucha celulozowego [13]. Dzięki niskiej temperaturze topnienia, niskiej lepkości, wysokiej stabilności i niskiej toksyczności oraz możliwości zmiany kationów organicznych soli, znajdują one zastosowanie w procesie modyfikacji biomasy oraz rozpuszczania w rożnym stopniu jej składników [13].

Często ciecze jonowe stosuje się jako etap pośredni w roztwarzaniu biomasy celulozowej i po wstępnym procesie hydrolizy celulozy, w kolejnym etapie z udziałem enzymów procesy zachodzą z większą wydajnością [14].

Wykorzystanie enzymów

Hydroliza enzymatyczna celulozy polega na rozerwaniu wiązań β-1,4-glikozydowych, z udziałem celulaz - enzymów celulolitycznych. Celulazy są głównie produkowane przez niektóre grzyby np. *Trichoderma, Aspergillus, Schizophyllum i Penicillium* i bakterie np. *Clostridium, Cellulomonas, Bacillus, Thermomonospora* [15].

Enzymy celulolityczne można podzielić ze względu na ich aktywność na endoglukanazy (rozrywają długie łańcuchy celulozy), egzoglukanazy (reagują z zewnętrznymi grupami cząsteczki cukru), β-glukozydazy (rozkładają cząsteczkę do glukozy) [16]. W wyniku synergistycznego działania powodują pełną degradację celulozy (rys. 2), a selektywnie mogą działać w sposób kontrolowany prowadząc do otrzymywania produktów np. niskocząsteczkowych lub o rozmiarach nanometrycznych . Wiązanie β-1,4-glikozydowe hydrolizują celulazy takie jak: endo-1,4-β-D-glukanaza, egzo-1,4-β-D-glukanaza, β-1,4-D-glukohydrolaza glukanu [17].



Rysunek 2. Rozkład łańcucha celulozy z udziałem enzymów [18]

Hydroliza enzymatyczna posiada wiele zalet, jest tania, nie powoduje korozji, nie wymaga stosowania szkodliwych rozpuszczalników i charakteryzuje się łagodnymi warunkami prowadzenia procesu (temp. 45-50°C, pH 4,8) [17]. Można ją również stosować do obróbki biomasy w początkowym etapie jej rozkładu. Wstępnie usuwa się niecelulozowe materiały z surowca. W tym celu działa się kompleksem enzymów, który degraduje ligninę, hemicelulozę i pektyny, a następnie działa się enzymami, które hydrolizują celulozę [13]. Procesy enzymatyczne otrzymywania nanocelulozy mają największe możliwości komercjalizacji, niestety na przeszkodzie stoi wysoki koszt odzyskiwania enzymów do ponownego użycia [19].

Obie metody są stosunkowo wydajne i ekonomiczne, jednak nadal za mało zadowalające. Z uwagi na fakt, że nanoceluloza znajduje coraz szersze zastosowanie w przemyśle, bardzo intensywnie pracuje się nad udoskonalaniem nowych technologii jej otrzymywania.

Literatura:

[1] R. Wąchała, T. Ramięga, R. Pyć, T. Antczak (2011) Otrzymywanie włókien nanocelulozy, Biotechnology and Food Science 75(2): 87-100

[2] A. Jaszkiewicz, A. Bledzki, P. Franciszek (2013) Improving the mechanical performance of PLA composites with natural, man-made cellulose and glass fibers — a comparison to PP counterparts, Polimery 58(6): 435-442

[3] J. Trifol Guzman, A. Garciad, C. Mericer, D. Plackett, C. Sillard, M. Minelli, A. Daugaard (2015) Nanocellulose fibers applied in PLA composites for food packaging applications. Abstract from FiberTies - 1st, Fiber Symposium, Taastrup, Denmark

[4] S. Lee, D. Mohan, I. Kang (2009) Nanocellulose Reinforced PVA Composite Films: Effects of Acid Treatment and Filler Loading, Fibers and polymers 10(1): 77-82

[5] K. Kubiak, H. Kalinowska, M. Peplińska, S. Bielecki (2009) Celuloza bakteryjna jako nanobiomateriał, Postępy Biologii Komórki 36(25): 85-98

[6] I. Sir´o, D. Plackett (2010) Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review, Cellulose 17(3): 459–494

[7] H. Sehaqui, Q. Zhou, L. Berglund (2011) High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC), Composites Science and Technology 71: 1593-1599
[8] Y. Habibi, A. L. Goffin, N. Schiltz, E. Duquesne, P. Dubois, A. Dufresne (2008) Bionanocomposites based on poly(ε-caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization, Journal of Materials Chemistry 18(41): 5002–5010
[9] M. Szczęsna-Antczak, J. Kazimierczyk, T. Antczak (2012) Nanotechnology - Methods of Manufacturing Cellulose Nanofibres, Fibres & Textiles in Eastern Europe 20(2): 8-12
[10] M. Mora-Pale, L. Meli, T. V. Doherty, R. J. Linhardt, J. S. Dordick (2011) Roomtemperature ionic liquids as emerging solvents for the pretreatment of lignocellulosic biomass, Biotechnology and Bioengineering 108(6): 1229–1245
[11] H. Wang, G. Gurau, R.D. Rogers (2012) Ionic liquid processing of cellulosew, Chem. Soc. Rev. 41: 1519-1537
[12] P. Phanthong, S. Karnjanakom, P. Reubroycharoen, X. Hao, A. Abudula, G. Guan, A facile one-step way for extraction of nanocellulose with high yield by ball milling with ionic liquid, Springer 2017, (doi:10.1007/s10570-017-1238-5)
[13] H. Lee, S. Hamid, S. Zain (2014) Concersion of lignocellulosic Biomas to Nanocellulose: Strukture and Chemical Process, Hindawi Publisching Corporation, The Scientific World Journal : 1-20
[14] M. Smuga-Kogut, D. Szymanowska, G. Lewandowicz, K. Zgórska (2012) Otrzymywanie bioetanolu z surowców zawierających celulozę z wykorzystaniem cieczy jonowej, Nauka Przyroda, Technologie 6(2): 1-8
[15] K. Leja, G. Lewandowicz, W. Grajek (2009) Produkcja bioetanolu z surowców celulozowych, Biotechnologia 87(4): 88-101
[16] K. Poszytek (2016) Mikrobiologiczna utylizacja celulozy, Postępy Mikrobiologii 55(2): 132-146
[17] M. Żygo, M. Prochoń (2017) Enzymatyczne metody otrzymywania nanowłókien celulozowych, Eliksir 5(1): 26-29
[18] S. Mussatto, J. Teixeira (2010) Lignocellulose as raw material in fermentation processes, Current Research, Technology and education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology: Microbiology Series 1(2): 897-907
[19] K. Sokołowska, A. Konieczna-Molenda, E. Witek (2016) Hydroliza odpadów celulozowych katalizowana enzymami celulolitycznymi immobilizowanymi na nośniku polimerowym, Polimery 61(9): 633-641

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

CELULAZA IMMOBILIZOWANA NA NOŚNIKU TiO_2-LIGNINA JAKO EFEKTYWNY BIOKATALIZATOR W PROCESIE HYDROLIZY CELULOZY

Karolina Bachosz*, Jakub Zdarta, Łukasz Klapiszewski, Agata Rochowiak, Teofil Jesionowski

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: karolinabachosz@onet.eu*

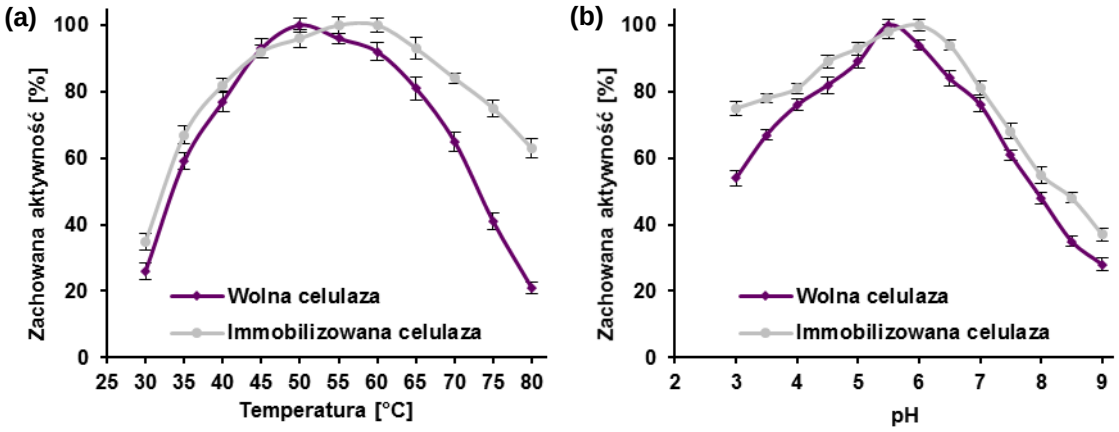
Abstrakt: W ramach niniejszej pracy opisano proces immobilizacji celulazy z *Aspergillus niger* na powierzchni hybrydowego nośnika, którym był materiał tlenek tytanu(IV)-lignina. Ta innowacyjna matryca została otrzymana z wykorzystaniem dwóch komponentów: nieorganicznego – TiO_2 oraz biopolimerowego – ligniny, które charakteryzują się specyficznymi właściwościami fizykochemicznymi i strukturalnymi umożliwiającymi efektywne przyłączenie enzymu. W trakcie prac zweryfikowano skuteczność syntezy materiału hybrydowego oraz efektywność immobilizacji enzymów, a otrzymane materiały poddano wszechstronnej analizie, której rezultaty umożliwiły pełną charakterystykę aktywności oraz stabilności otrzymanych systemów katalitycznych.

Celulazy należą do klasy hydrolaz – enzymów, które rozkładają wiązania chemiczne z udziałem cząsteczki wody. Celulazy hydrolizują przede wszystkim wiązania β-1,4-glikozydowe w celulozie, która stanowi jeden z najbardziej rozpowszechnionych związków organicznych na świecie [1]. Podobnie jak inne enzymy charakteryzują się dużą aktywnością, nieosiągalną dla klasycznych układów katalitycznych. Główną wadą, która skutkuje ich ograniczonym wykorzystaniem, jest jednak relatywnie niska stabilność, szybka utrata właściwości oraz konieczność zapewnienia ściśle zdefiniowanych warunków procesowych, zapewniających ich najwyższą aktywność. Skutecznym sposobem na rozwiązanie tego problemu jest zastosowanie procesu immobilizacji.

Istnieje wiele metod immobilizacji, które ogólnie można podzielić na unieruchomienie na powierzchni nośnika oraz w jego wnętrzu, a kluczowym czynnikiem determinującym właściwości preparatu po unieruchomieniu, poza wykorzystanym enzymem, jest rodzaj zastosowanej matrycy [2]. Parametry fizykochemiczne nośnika, takie jak: wielkość cząstek, porowatość, powierzchnia właściwa, obecność i typ grup funkcyjnych, a także wytrzymałość mechaniczna oraz stabilność chemiczna i termiczna to kluczowe właściwości determinujące dobór właściwego nośnika [3]. Materiały stosowane w procesie immobilizacji można podzielić na kilka grup, wśród których są m.in. nośniki nieorganiczne i organiczne. Jednak wyróżnić należy jeszcze jeden rodzaj matryc, coraz szerzej stosowanych w immobilizacji enzymów. Są to materiały hybrydowe, które mogą stanowić kombinacje substancji różnego pochodzenia. Główną zaletą nośników hybrydowych jest możliwość tworzenia układów o właściwościach, które nie są charakterystyczne dla związków organicznych ani nieorganicznych występujących samodzielnie [4]. Materiały hybrydowe nie są jednak wyłącznie alternatywą do syntezy nowych związków, ponieważ ich tworzenie pozwala także na rozwój innowacyjnych i nietypowych zastosowań przemysłowych, wśród których wyróżnić można produkcję biosensorów i bioreaktorów znajdujących zastosowanie w biotechnologii [5,6].

W pierwszym etapie badań zrealizowanych w ramach prezentowanej pracy, przeprowadzono proces modyfikacji TiO_2, za pomocą poli-L-lizyny. Drugim krokiem była aktywacja ligniny krafta wywołana poprzez dodatek roztworu jodanu(VII) sodu w wodzie. Właściwa synteza materiału hybrydowego polegała na połączeniu zmodyfikowanego poli-L-lizyną TiO_2 ze zaktywowaną uprzednio ligniną. Proces

immobilizacji celulazy z *Aspergillus niger* prowadzono z roztworów enzymu o różnym stężeniu przygotowanych w buforze octanowym o pH 4,8. Unieruchomienie celulazy realizowano w kolbach stożkowych, każdorazowo odważając taką samą ilość nośnika oraz dodając stałą objętość roztworów enzymu do reaktora. Kolby umieszczono następnie na wytrząsarce, a w finalnym etapie produkty po immobilizacji oddzielono od roztworu, w którym prowadzono proces poprzez odwirowanie.
Aktywność oraz stabilność termiczną i chemiczną immobilizowanej celulazy określono w oparciu o pomiary spektrofotometryczne przy długości fali 540 nm prowadzone w trakcie reakcji hydrolizy celulozy w obecności kwasu 3,5-dinitrosalicylowego (3,5-DNS). W celu określenia wpływu pH oraz temperatury na właściwości wolnej oraz unieruchomionej celulazy, obie formy biokatalizatora inkubowano w pH w zakresie od 3 do 9 (regulowano przez dodanie 0,1M HCl lub NaOH) oraz w temperaturze od 30 do 80 °C. Otrzymane rezultaty zaprezentowano na Rys. 1.



Rysunek 1. Wpływ: (a) temperatury oraz (b) pH mieszaniny reakcyjnej na aktywność katalityczną zachowaną przez wolną oraz unieruchomioną celulazę.

Natywna celulaza wykazuje maksymalną aktywność w temperaturze 50 °C (rys. 1a), a nawet niewielkie zmiany tej wartości, powodują znaczny spadek jej aktywności, który jest wywołany denaturacją termiczną enzymu. Unieruchomiona celulaza wykazuje najwyższą aktywność w temperaturze 60 °C i jest stabilna w zakresie 40–70 °C, przy zachowaniu 80% maksymalnej aktywności. Ponadto należy zauważyć, że w niemal całym badanym zakresie temperatury, unieruchomiony enzym wykazuje wyższą aktywność niż jego natywna postać, co wskazuje, że unieruchomienie celulazy na matrycy tlenek tytanu(IV)-lignina poprawia termiczną stabilność enzymu.
Wolna celulaza wykazuje maksymalną aktywność w pH 5,5 (rys. 1b). Analogicznie, jak w przypadku temperatury, już niewielkie zmiany warunków środowiska reakcji spowodowały gwałtowny spadek jej aktywności. Unieruchomiony enzym wykazuje najwyższą aktywność w pH 6,0 i jest znacznie mniej podatny na zmiany pH. Dodatkowo, zachowuje ponad 80% maksymalnej aktywności w zakresie pH od 4,0 do 7,0. Można zatem stwierdzić, że w wyniku immobilizacji aktywność celulazy, w porównaniu z jej natywną formą, uległa poprawie. Fakt ten można tłumaczyć stabilizacją struktury enzymu, która ma miejsce na skutek przeprowadzonego procesu unieruchamiania.

Praca została sfinansowana i przygotowana w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki zgodnie z decyzją nr DEC-2015/19/N/ST8/02220.

Literatura:

[1] X.Z. Zhang, Y.H.P. Zhang (2013) *Cellulases: Characteristics, sources, production, and applications* w S.T. Yong, H.A. El-Enshasy, N. Thongchul (Ed.) *Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers*, John Wiley & Sons, New York
[2] T. Jesionowski, J. Zdarta, B. Krajewska (2014) *Enzyme immobilization by adsorption: A review*, Adsorption 20:801-821
[3] J. Synowiecki, S. Wołowska (2007) *Otrzymywanie i niektóre zastosowania unieruchomionych enzymów*, Biotechnologia 77:7-26
[4] Y. Chujo (2007) *Organic-inorganic nano-hybrid materials*, Kona: Powder and Particle Journal 25:255-260
[5] C. Sanchez, B. Julian-Lopez, P. Belleville, M. Popall (2005) *Application of hybrid organic–inorganic nanocomposites*, Journal of Materials Chemistry 15:3559-3592
[6] I. Moser, G. Jobst, G. Urban (2002) *Biosensor arrays for simultaneous measurement of glucose, lactate, glutamate and glutamine*, Biosensors and Bioelectronics 17:297-302

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

WPŁYW BIAŁKOWEJ MUCYNY NA SPĘCZNIENIE ORAZ WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWE POLIMEROWYCH NOŚNIKÓW LEKU

Aleksandra Bartkowiak*, Monika Rojewska, Joanna Michałowicz-Mula, Krystyna Prochaska

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: aleksandra.g.bartkowiak@put.poznan.pl*

Abstrakt: *Mukoadhezyjne systemy dostarczania leku* to układy wieloskładnikowe będące w ostatnich latach przedmiotem intensywnych badań. Systemy te wykorzystują zjawisko mukoadhezji i zawierają w swoim składzie odpowiednie polimery jako substancje nośne, które dodatkowo zapewniają znaczne wydłużenie czasu adhezji formy leku do błony śluzowej. Uważa się, że białkowa mucyna, która jest głównym składnikiem śluzu pokrywającego tkanki organizmów żywych, odgrywa kluczową rolę w zjawisku mukoadhezji. Zastosowanie kontrolowanego podejścia w rozwoju mukoadhezyjnych formulacji wymaga zrozumienia podstawowych oddziaływań pomiędzy poszczególnymi składnikami formulacji a mucyną błony śluzowej. Mając powyższe na uwadze przeprowadzono badania, których celem było określenie wpływu białkowej mucyny na właściwości powierzchniowe oraz stopień spęcznienia polimerów mukoadhezyjnych i ich mieszanin do wykorzystania jako nośniki leków w formulacjach farmakologicznych o przedłużonym uwalnianiu substancji aktywnej.

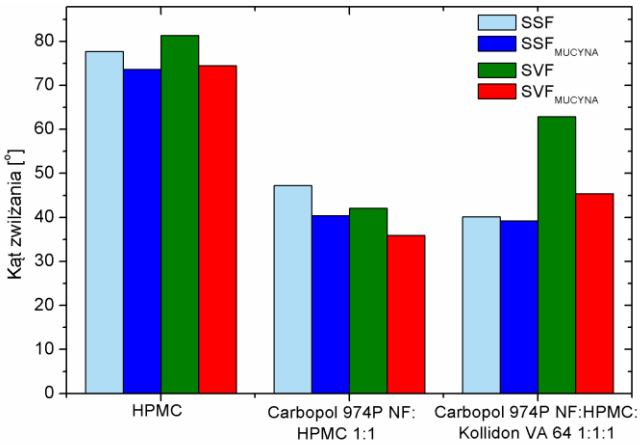
Nowoczesna farmakoterapia skupia uwagę na badaniach mających na celu usprawnienie drogi podania leków i ich działania. Obecnie szczególną uwagę poświęca się niekonwencjonalnym drogom dostarczania leku do organizmu mając na uwadze zapewnienie pacjentowi większego komfortu podczas aplikacji substancji leczniczej. Większość nowoczesnych systemów dostarczania substancji aktywnej bazuje na tzw. polimerach mukoadhezyjnych, które warunkują adhezję formy leku do błony śluzowej.

Śluz jest pierwszą barierą, z którą preparat farmakologiczny musi wejść w interakcje, aby uzyskać dostęp do układu krążenia i docelowych narządów [1]. Tak więc, błony śluzowe obecne w organizmach żywych wydają się obiecującymi drogami podania leków. Wiadomo, że główne typy interakcji pomiędzy polimerami a warstwą śluzową, odpowiedzialne za mukoadhezję, stanowią: wiązania fizyczne, które mogą determinować „splątanie" łańcuchów mucyny z łańcuchami polimerowymi, poprzez utworzenie wtórnych wiązań chemicznych (wiązania jonowe, siły van der Waalsa i wiązania wodorowe) i/lub wiązania kowalencyjne. Niektórzy badacze dzielą proces mukoadhezji na sekwencyjne fazy, z których każda jest związana z innym mechanizmem mukoadhezyjnym [2]. Zgodnie z teorią zwilżania zakłada się, że polimer w kontakcie ze śluzówką staje się wilgotny i pęcznieje. Natomiast według teorii elektrostatycznej i teorii adsorpcyjnej, w obrębie połączenia śluz–polimer mukoadhezyjny powstają wiązania fizyczne. Kolejnym etapem jest wzajemne przenikanie oraz „splątanie" łańcuchów polimeru i mucyny (teoria dyfuzyjna) z wytworzeniem wiązań niekowalencyjnych i wiązań kowalencyjnych (teoria elektrostatyczna i teoria adsorpcyjna) [3,4]. W odniesieniu do teorii mukoadhezji różne struktury polimerowe i grupy funkcyjne mogą mieć wpływ na prawdopodobieństwo i stopień oddziaływania typu śluz–polimer. Cząsteczki mukoadhezyjnych polimerów mają wiele grup hydrofilowych, takich jak hydroksylowe, karboksylowe, amidowe i siarczanowe. Grupy te oddziaływują ze śluzem lub błoną komórkową poprzez wiązania wodorowe, oddziaływania hydrofobowe i/lub elektrostatyczne [2,4].

Mucyny obecne w błonach śluzowych są to duże, pozakomórkowe glikoproteiny o ciężarze cząsteczkowym w zakresie od 0,5 do 20 MDa, które wykazują skłonność do agregowania i tworzenia żeli. W organizmie żywym pełnią liczne funkcje biologiczne, z których większość dotyczy transportu i ochrony powierzchni ciała. Ponadto, oczywiste jest znaczenie mucyny dla własności mukoadhezyjnych

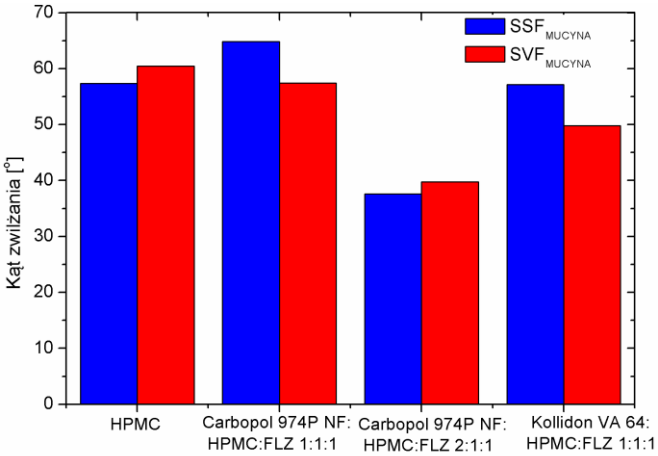
[5]. Tak więc, błony śluzowe policzka, nosa, pochwy i inne są obiecującymi drogami podania leku, ze względu na wyeliminowanie tzw. efektu pierwszego przejścia, polegającego na inaktywacji leku w wyniku enzymatycznej degradacji w przewodzie żołądkowo–jelitowym, a także przedłużone uwalnianie i dostarczanie substancji leczniczej do określonej tkanki organizmu.

Nowoczesne *mukoadhezyjne systemy dostarczania leków* zawierają w swoim składzie nośniki oparte na polimerach, które najpierw ulegają odpowiedniemu zwilżeniu, spęcznieniu a następnie adhezji na powierzchni śluzówki, co w efekcie prowadzi do uwolnienia substancji leczniczej do organizmu. Stopień zwilżenia polimeru przez płyn biologiczny powoduje zmianę w strukturze materiału (np. żelowanie), która z kolei wpływa na kinetykę procesu uwalniania leku i jego dalszy efekt terapeutyczny. Zatem o sukcesie dostarczenia leku decydują w dużej mierze odpowiednie właściwości powierzchniowe oraz spęcznienie polimerów i ich mieszanin.



Rysunek 1. Kąty zwilżania płynów: SSF, SSF_{MUCYNA}, SVF, SVF_{MUCYNA} na powierzchniach dysków po t=30 s.

Z uwagi na powyższe uwarunkowania pozwalające na projektowanie ulepszonych matryc polimerowych głównym celem prowadzonych badań była charakterystyka właściwości chłonnych, zwilżających oraz stopnia spęcznienia wybranych kompozycji zawierających polimery muko-adhezyjne, tj. pochodne celulozy, polimery kwasy akrylowego oraz kopolimer poliwinylopirolidonu i octanu winylu. Badania przeprowadzono w środowisku płynów biologicznych, tj. ślina i płyn waginalny. Z uwagi na działanie nośników polimerowych w obrębie śluzówki skupiono się na ustaleniu wpływu mucyny, głównego składnika śluzu, na właściwości badanych kompozycji. Ponadto ważnym założeniem realizowanych badań była ocena przydatności kompozycji zawierających polimery mukoadhezyjne i ich mieszaniny w formowaniu nowych nośników substancji przeciwgrzybicznej (flukonazolu, FLZ).



Rysunek 2. Kąty zwilżania płynów: SSF_{MUCYNA}, SVF_{MUCYNA} na powierzchniach dysków z dodatkiem FLZ po t=30 s.

Na podstawie badań stwierdzono między innymi, że skład matrycy polimerowej, a ściślej rodzaj użytego w kompozycji polimeru (anionowego lub niejonowego), istotnie wpływa na zwilżalność powierzchni matrycy polimerowej. Ponadto wykazano, że pH oraz dodatek mucyny obecnej w płynie biologicznym istotnie wpływają na właściwości zwilżające oraz spęcznienie badanych formulacji. W przypadku zastosowania modelowych płynów z dodatkiem mucyny stwierdzono poprawę zwilżalności polimerowych matryc. Zwiększona zwilżalność jest związana między innymi ze zmianą napięcia powierzchniowego użytej cieczy. Z kolei badania spęcznienia wykazały niższe wartości masowych współczynników spęcznienia w kontakcie z płynami z dodatkiem mucyny. Obserwowany efekt wynika prawdopodobnie ze wzajemnego przeplatania się łańcuchów polimerów z łańcuchami mucyny podczas kontaktu fazy stałej z cieczą pomiarową.

Badanie kinetyki absorpcji, analiza właściwości powierzchniowych oraz spęcznienia badanych materiałów pozwoliły na ocenę przydatności oraz wytypowanie kompozycji o najciekawszych

właściwościach z punktu widzenia dalszych aplikacji farmakologicznych. Obiecującą grupę stanowiły formulacje zawierające w składzie polimer kwasu akrylowego, ze względu na obserwowane efekty, które wskazują na potencjalne zastosowanie w dopochwowych systemach dostarczania leku.
Wybrane kompozycje są obecnie przedmiotem dalszych badań dotyczących uwalniania flukonazolu (FLZ) z matrycy polimerowej w środowisku modelowych płynów biologicznych z dodatkiem mucyny. Zakłada się, że uzyskane wyniki będą przydatne w projektowaniu przeciwgrzybiczych formulacji farmakologicznych o przedłużonym uwalnianiu substancji aktywnej.

Praca badawcza jest finansowana ze środków 03/32/DSMK/0715.

Literatura:

[1] Z. Feldötö, T. Pettersson, A. Dedinaité (2008) *Mucin-electrolyte interactions at the solid-liquid interface probed by QCM-D*, Langmuir 24(7):3348-3357
[2] J.W. Lee, J.H. Park, J.R. Robinson (2000) *Bioadhesive-based dosage forms: The next generation*, Journal of Pharmaceutical Sciences 89(7):850-866
[3] D. Dodou, P. Breedveld, P.A. Wieringa (2005) *Mucoadhesives in the gastrointestinal tract: Revisiting the literature for novel applications*, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 60(1):1-16
[4] S. Mansuri, P. Kesharwani, K. Jain, R.K. Tekade, N.K. Jain (2016) *Mucoadhesion: A promising approach in drug delivery system*, Reactive and Functional Polymers 100:151-172
[5] R. Bansil, B.S. Turner (2006) *Mucin structure, aggregation, physiological functions and biomedical applications*, Current Opinion in Colloid and Interface Science 11(2-3):164-170

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

SYNTEZA HYDROTERMALNA JAKO METODA OTRZYMYWANIA AKTYWNYCH FOTOKATALIZATORÓW

Adam Kubiak, Katarzyna Siwińska-Stefańska, Filip Ciesielczyk*, Teofil Jesionowski

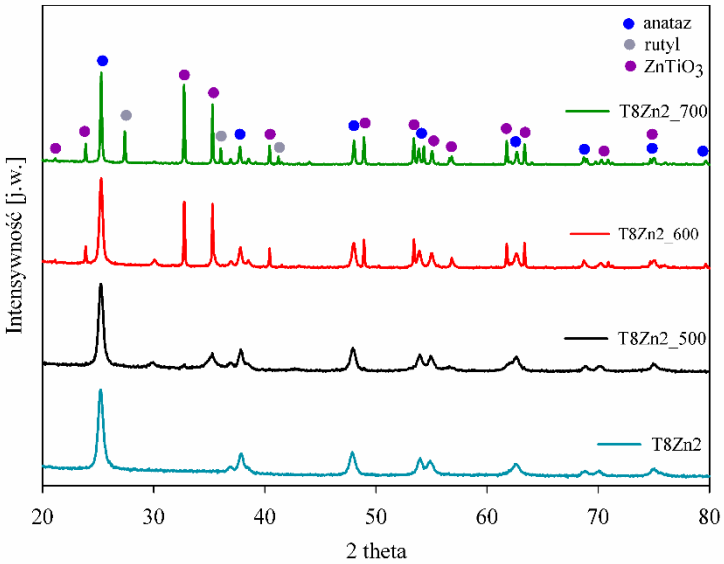
[1]*Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
**e-mail: filip.ciesielczyk@put.poznan.pl*

Abstrakt: Podstawowym celem prezentowanych badań była synteza, funkcjonalnych układów tlenkowych zawierających w swojej strukturze TiO_2 i ZnO metodą hydrotermalną. Badania obejmowały określenie wpływu zaproponowanej metodyki syntezy hydrotermalnej, wspomaganej dodatkowo procesem obróbki termicznej, na morfologię, budowę krystaliczną, skład powierzchniowy oraz parametry struktury porowatej syntezowanych materiałów tlenkowych. Biorąc pod uwagę specyficzne właściwości fizykochemiczne wykazywane przez TiO_2 oraz ZnO, uzyskane na etapie syntezy materiały wykorzystanow charakterze fotokatalizatorów aktywnych w świetle UV-Vis, do degradacji wybranych modelowych zanieczyszczeń organicznych z układów wodnych (*C.I. Basic Red 1* oraz *C.I. Basic Blue 3).*

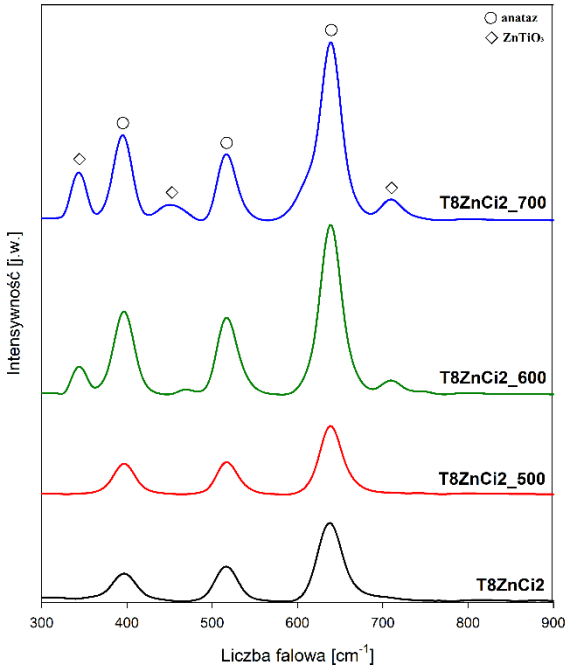
Rosnąca ilość odpadów przemysłowych, które stanowią istotne zagrożenia dla środowiska naturalnego, spowodowała wzrost zainteresowania metodami służącymi usuwaniu zanieczyszczeń zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Jedną z dostępnych metod usuwania zanieczyszczeń z fazy wodnej oraz gazowej jest fotokatalityczna degradacja w obecności materiałów półprzewodnikowych. Wśród szerokiej gamy fotokatalizatorów wykorzystywanych w procesie fotokatalizy najbardziej obiecującym materiałem jest TiO_2 z uwagi na jego dużą aktywność fotochemiczną. Ponadto uważany jest on za materiał tani, nietoksyczny, obojętny chemicznie i biologicznie oraz fotostabilny. Jednak ditlenek tytanu posiada poważną wadę, ponieważ ma szeroką przerwę wzbronioną równą 3,2 eV i może być wzbudzony w zakresie promieniowania UV (λ=388nm), dlatego w procesie fotokatalizy wykorzystać można tylko od 3 do 5% promieniowania słonecznego. Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat trwają badania nad modyfikacją TiO_2, a przede wszystkim nad zwiększeniem jego aktywność w świetle widzialnym. Przesunięcie obszaru widma absorbcyjnego ditlenku tytanu w zakres światła widzialnego możliwe jest poprzez jego modyfikację, która w istotny sposób przyczynia się do zmiany jego właściwości półprzewodnikowych. Dotychczas zaproponowano wiele metod pozwalających na zwiększenie aktywności TiO_2 w szerszym spektrum promieniowania elektromagnetycznego, do których zaliczyć można: domieszkowanie metalami i niemetalami, sensybilizację powierzchniową oraz połączenie z nanocząstkami metali lub materiałami półprzewodnikowymi. Obserwuje się ponadto intensywny rozwój badań naukowych związanych z formowaniem zaawansowanych, funkcjonalnych układów tlenkowych (dwu- lub wieloskładnikowych), zawierających w swojej strukturze TiO_2, celem zwiększenia jego aktywności widmowej [1-3].

Obecnie jedną z najważniejszych technik wytwarzania nowoczesnych materiałów tlenkowych jest metoda hydrotermalna. Opiera się ona na wykorzystaniu jednorodnej lub heterogenicznej fazy wodnej w relatywnie niskich temperaturach (< 400 °C) i przy zastosowaniu wysokich ciśnień (> 100 kPa), w celu generowania zdefiniowanych struktur krystalicznych materiału końcowego [4-5]. Dobór warunków wytwarzania materiałów metodą hydrotermalną w istotny sposób determinuje szereg ich właściwości fizykochemicznych, takich jak kształt i wielkość uzyskiwanych ziaren, stopień krystaliczności, skład powierzchniowy, a także stabilność chemiczną i termiczną [6].

Podstawowym celem prezentowanych badań była synteza dwuskładnikowych układów tlenkowych zawierających w swojej strukturze TiO_2 i ZnO, w stosunku molowym TiO_2:ZnO=8:2 z wykorzystaniem metody hydrotermalnej (T=200 °C, czas – 24 h), wspomaganej dodatkowo obróbką termiczną. Jako prekursory odpowiednich tlenków zastosowano tetraizopropanolan tytanu (TTIP) oraz cytrynianu cynku, natomiast rolę regulatora pH pełnił 1M roztwór NaOH. Dodatkowo, otrzymane na etapie syntezy hydrotermalnej materiały tlenkowe poddano procesowi kalcynacji (T=500, 600, 700 °C, czas – 2 h) w celu wyodrębnienia odpowiedniej struktury krystalicznej. Dla otrzymanych układów określono aktywność fotokatalityczną w świetle UV-Vis badając degradację wybranych modelowych zanieczyszczeń organicznych (*C.I. Basic Red 1* oraz *C.I. Basic Blue 3).*



Rysunek 1. Dyfraktogramy układów tlenkowych TiO_2:ZnO otrzymanych metodą hydrotermalną, dodatkowo kalcynowanych w temperaturze 500, 600 i 700 °C.



Rysunek 2. Widma Ramana układów tlenkowych TiO_2:ZnO otrzymanych metodą hydrotermalną, dodatkowo kalcynowanych w temperaturze 500, 600 i 700 °C.

Rezultaty analizy rentgenograficznej jednoznacznie wykazały, że otrzymane materiały charakteryzują się strukturą krystaliczną anatazu, rutylu oraz tytanianu cynku. Dowiedziono, że temperatura kalcynacji w istotny sposób determinuje formowanie się określonej struktury krystalicznej

wytwarzanych materiałów. Pasma dyfrakcyjne charakterystyczne dla rutylu zaobserwowano jedynie dla układów tlenkowych poddanych kalcynacji w temperaturze 700 °C (rys. 1). Przeprowadzona analiza rezultatów spektroskopii Ramana jednoznacznie wskazała na obecność pasm charakterystycznych dla anatazu oraz tytanianu cynku. Uzyskane rezultaty badań są zgodne z wynikami dyfrakcji rentgenowskiej (rys. 2).

Tabela 1. Efektywność degradacji wybranych barwników organicznych w obecności układów tlenkowych TiO_2-ZnO

Oznaczenie próbki	**Czas procesu [min]**								
	Adsorpcja	**Fotokataliza**							
	30	30	60	90	120	150	180	210	240
	Wydajność usunięcia barwnika [%]								
C.I. Basic Red 1									
T8Zn2_500	4,7	12,1	23,4	32,7	46,1	57,0	65,5	71,6	80,4
T8Zn2_600	5,2	22,5	37,2	51,2	63,7	75,7	84,2	91,9	94,1
T8Zn2_700	6,5	21,0	40,2	48,5	59,8	69,1	77,4	83,7	90,4
C.I. Basic Blue 3									
T8Zn2_500	5,3	10,0	24,3	32,5	46,2	54,7	65,5	72,7	80,9
T8Zn2_600	4,9	21,1	38,7	50,9	62,7	74,9	83,2	92,3	95,7
T8Zn2_700	6,1	23,3	41,3	48,7	60,6	68,7	78,3	85,3	90,1

Przeprowadzona analiza wyników aktywności fotokatalitycznej materiałów tlenkowych TiO_2-ZnO w świetle widzialnym (Vis) dowiodła, że wytwarzane materiały są efektywnymi fotokatalizatorami w procesie degradacji wybranych barwników organicznych. Dla wszystkich analizowanych układów obserwuje się wydajność degradacji na poziomie 80-90%, po 240 min naświetlania. Zarówno w przypadku dekompozycji barwnika *C.I. Basic Red 1*, jak i *C.I. Basic Blue 3* najwyższą aktywnością fotokatalityczną odznaczał się materiał tlenkowy TiO_2-ZnO kalcynowany w temperaturze 600 °C (tabela 1). Wykazano, że otrzymane układy tlenkowe na bazie ditlenku tytanu i tlenku cynku mogą być z powodzeniem wykorzystane w usuwaniu barwnych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych w świetle widzialnym.

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DSPB/0706/2017.

Literatura:

[1] Chen X., Mao S. (2007), *Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications*, Chemical Reviews, 107:2891-2959

[2] Winkler J. (2003), *Titanium dioxide*, Vincentz Network, Hannover

[3] Palaez M., Nolan N., Pillai S., Dionysiou D. (2012), *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*, Applied Catalysis B: Environmental 125:331-349

[4] Pookmanee P., Phanichphant S. (2009), *Titanium dioxide powder prepared by a sol-gel method*, Journal of Ceramic Processing Research, 10:167-170

[5] N. Rajkumar, S.S. Kanmani, K. Ramachandran (2011), *Performance of dye-sensitized solar cell based on TiO_2:ZnO nanocomposites*, Advanced Science Letters, 4:627-633

[6] R. Gegova, Y. Dimitriev, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, A. Loukanov, T. Iliev (2013), *Combustion gel method for synthesis of nanosized ZnO/TiO_2 powders*, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 48:147-153

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

WŁÓKNA POLIMEROWE FUNKCJONALIZOWANE LIZOZYMEM DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

Klaudia Golba, Marta Woźniak-Budych, Alicja Warowicka, Barbara M. Maciejewska

Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Umultowska 85, 61-614 Poznań

Abstrakt: W ostatnich latach znacznie wzrosło zainteresowanie biokompatybilnymi materiałami ulegającymi całkowitej lub częściowej degradacji w organizmie człowieka. W związku z tym zaczęto wytwarzać kompleksy polimerów z biomakromolekułami takimi jak białka, kwasy nukleinowe czy polisacharydy. Wymienione biomakromolekuły są istotne dla podstawowych procesów życiowych komórek. Synteza kompleksu polimer-biomakromolekuła może zmieniać pierwotne właściwości zarówno makromolekuły jak i polimeru, co powoduje powstanie nowej grupy biomateriałów polimerowych.
Projekt zakłada otrzymanie i szczegółową analizę włókien poliwinylopirolidonu (PVP), funkcjonalizowanych lizozymem, jako potencjalnych matryc antybakteryjnych. Metodą przędzenia włókien polimerowych przy użyciu sił elektrostatycznych (ang. electrospinning) uprzędzono włókna zarówno z samego PVP jak i PVP funkcjonalizowanego lizozymem znakowanym rodaminą B. Otrzymane maty z polimeru PVP, funkcjonalizowane lizozymem wykazały działanie antybakteryjne.

Do charakteryzacji otrzymanych produktów posłużono się spektroskopowymi oraz optycznymi metodami obrazowania. Przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) scharakteryzowano strukturę oraz morfologię włókien. Następnie zbadano jakość funkcjonalizacji posługując się metodą spektroskopii podczerwieni (FTIR), określono w jakim stopniu doszło do połączenia polimeru z biomolekułą i jakie wiązanie stabilizuje otrzymany kompleks. Rozmieszczenie lizozymu dzięki fluorescencyjnej rodaminie zaobserwowano pod mikroskopem konfokalnym.
Otrzymane wyniki pozwalają zilustrować lokalizację lizozymu we włóknach polimerowych oraz wykazują naturalne powinowactwo polimeru do makromolekuły w postaci silnych wiązań kowalencyjnych lub słabych wiązań niekowalencyjnych. Można więc uznać kompleksy PVP z lizozymem jako potencjalny materiał do zastosowań biomedycznych.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE KOMPOZYTÓW CHITOZANU Z NANOMETRYCZNĄ CELULOZĄ MODYFIKOWANĄ KWASAMI DIKARBOKSYLOWYMI

Aleksandra Grząbka-Zasadzińska*, Sławomir Borysiak

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: aleksandra.grzabka-zasadzinska@put.poznan.pl*

Abstrakt: W prezentowanej pracy nanometryczną celulozę, otrzymaną na drodze hydrolizy enzymatycznej, poddano modyfikacji kwasami dikarboksylowymi o różnych długościach łańcuchów alifatycznych. Otrzymane w ten sposób nanometryczne napełniacze celulozowe wykorzystano do wytworzenia kompozytów z chitozanem. Na podstawie badań mechanicznych określono wpływ długości łańcucha alifatycznego kwasu dikarboksylowego zastosowanego do modyfikacji nanometrycznej celulozy na właściwości wytrzymałościowe kompozytów chitozanu.

Nanometryczna celuloza stała się w ostatnich latach jednym z najbardziej pożądanych materiałów w nowoczesnych, zaawansowanych technologiach. Gwałtownie rozwijające się nowe technologie poszukują nowatorskich materiałów, bazujących na składnikach pochodzenia naturalnego. Tak duże zainteresowanie nanometryczną celulozą wynika w głównej mierze z jej unikalnych właściwości. Wszystkie odmiany nanometrycznej celulozy łączą w sobie cechy takie jak: biokompatybilność, biodegradowalność, niska waga, nietoksyczność, sztywność, odnawialność [1]. Bardzo dobre właściwości mechaniczne nanometrycznej celulozy wynikają z silnych oddziaływań pomiędzy jej poszczególnymi cząstkami [2]. Takie atrakcyjne właściwości fizykochemiczne nanometrycznej celulozy sprawiają, że jest ona idealnym napełniaczem dla biopolimerów, w tym chitozanu. Nanokompozyty polimerowe zawierające taki napełniacz stanowią relatywnie nowy obszar badawczy, a pomimo tego zostały już z pozytywnym skutkiem wykorzystane w wielu dziedzinach, m.in.: w przemyśle medycznym, farmaceutycznym, opakowaniowym, elektronicznym. Materiały z dodatkiem nanometrycznej celulozy stosowane są także w membranach, superkondensatorach, systemach dostarczania leków i in. [3].
Bardzo wygórowane i często specyficzne wymagania dotyczące nowoczesnych materiałów kompozytowych sprawiają jednak, że efektywne stosowanie nanometrycznej celulozy w roli napełniacza stanowi duże wyzwanie. Kluczowe jest w tym przypadku osiągnięcie dobrej adhezji na granicy faz układu, które wiąże się przede wszystkim z koniecznością modyfikacji oddziaływań międzyfazowych, a także właściwości hydrofilowych i hydrofobowych. Najefektywniejszym sposobem rozwiązaniem tego problemu jest przeprowadzenie modyfikacji napełniacza. Podczas modyfikacji nanometrycznej celulozy wykorzystuje się obecność w jej strukturze grup hydroksylowych [4]. Jedną z powszechnie stosowanych metod modyfikacji celulozy jest estryfikacja. Jako czynniki estryfikujące wykorzystuje się bezwodniki kwasów karboksylowych, chlorki kwasowe lub pośrednio kwasy dikarboksylowe. Dowiedziono, że modyfikacja nanometrycznej celulozy chlorkami kwasowymi powoduje poprawę dyspersji tego napełniacza w matrycy polimerowej, przy czym najlepszą mieszalność zaobserwowano w przypadku chlorków kwasowych o długich łańcuchach alifatycznych (18 atomów węgla w cząsteczce) [5]. W przypadku kompozytów bakteryjnej nanocelulozy z poli(alkoholem winylowym) zastosowanie kwasów dikarboksylowych jako czynników sprzęgających również skutkowało znaczącą poprawą właściwości wytrzymałościowych oraz ograniczeniem chłonności wody [6]. Natomiast w innych badaniach [7] wykazano, że szczepienie tkanin bawełnianych kwasami dikarboksylowymi o różnych

długościach łańcucha alifatycznego wpływało na adsorpcję nanocząstek TiO_2, właściwości samoczyszczące się oraz trwałość tkanin.

Dodatkowym aspektem przemawiającym za modyfikacją nanometrycznej celulozy poprzez reakcję z kwasami dikarboksylowymi jest fakt, że wytworzenie na powierzchni napełniacza grup karboksylowych może umożliwić przebieg reakcji pomiędzy składnikami kompozytu. Reakcja grup karboksylowych zmodyfikowanej nanometrycznej celulozy z reaktywnymi grupami aminowymi chitozanu może prowadzić do utworzenia wiązań amidowych, odpowiedzialnych za poprawę adhezji w układzie i ograniczenie aglomeracji napełniacza.

W niniejszej pracy manometryczną celulozę (CNC), otrzymaną podczas hydrolizy enzymami bakteryjnymi, poddano modyfikacji kwasami dikarboksylowymi o różnych długościach łańcuchów alifatycznych. Efektywność procesu modyfikacji została potwierdzona dzięki zastosowaniu spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), natomiast strukturę nadcząsteczkową nie- i modyfikowanej CNC określono wykorzystując do tego celu szerokokątową dyfraktometrię rentgenowską (WAXS). W kolejnym etapie zmodyfikowaną CNC wprowadzono do matrycy chitozanowej, uzyskując kompozyty zawierające 1%, 3% i 5% napełniacza. Jako próbki referencyjne zastosowano kompozyty z niemodyfikowaną CNC. Tak przygotowane materiały poddano badaniom mechanicznym, mającym na celu określenie wpływu długości łańcucha alifatycznego kwasu dikarboksylowego wykorzystanego do modyfikacji CNC na właściwości wytrzymałościowe (moduł sprężystości wzdłużnej, naprężenie przy zerwaniu, wydłużenie przy zerwaniu) kompozytów chitozanu.

Niniejsze badania były finansowane z grantu Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DSMK/0717.

Literatura:

[1] D. Trache, HM. Hussin, MKM. Haafiz, VK. Thakur, (2017) *Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production*. Nanoscale 9(5):1763

[2] Y. Habibi, LA. Lucia, OJ. Rojas, (2010) *Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications*. Chemical Reviews 110(6):3479

[3] T. Abitbol, A. Rivkin, Y. Cao, Y. Nevo, E. Abraham, T. Ben-Shalom T et al. (2016) *Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications.* Current Opinion in Biotechnology 39:76

[4] Y. Habibi (2014) *Key advances in the chemical modification of nanocelluloses.* Chemical Society Reviews 43(5):1519

[5] A. Junior de Menezes, G. Siqueira, A.A.S. Curvelo, A. Dufresne (2009) *Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites* Polymer 50(19):4552

[6] AK. Sonker, N. Tiwari , RK. Nagarale, V. Verma (2016) *Synergistic effect of cellulose nanowhiskers reinforcement and dicarboxylic acids crosslinking towards polyvinyl alcohol properties*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 54(16):2515

[7] R. Khajavi, A. Berendjchi (2014) *Effect of Dicarboxylic Acid Chain Length on the Self-Cleaning Property of Nano-TiO_2-Coated Cotton Fabrics.* ACS Applied Materials & Interfaces 6(21):18795

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

UKŁAD FTALOCYJANINA ŻELAZA – SZKIELT GĄBKI MORSKIEJ JAKO KATALIZATOR ROZKŁADU BISFENOLU A

Daria Hernes[1]*, Małgorzata Norman[1], Agnieszka Zgoła-Grześkowiak[2], Teofil Jesionowski[1]

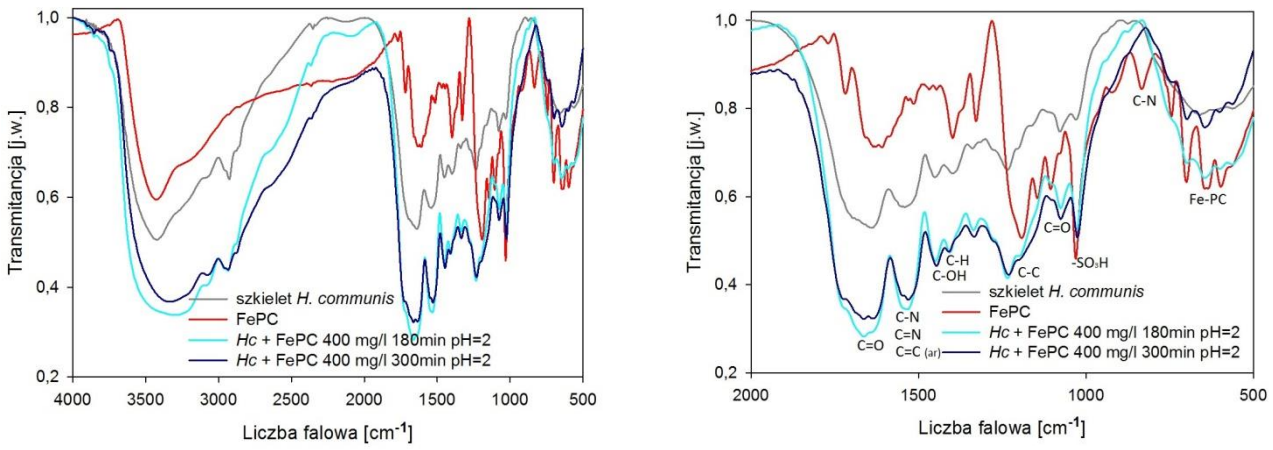
[1]Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska
[2]Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: daria.hernes@student.put.poznan.pl*

Abstrakt: W ramach niniejszej pracy, wykorzystując proces adsorpcji, otrzymano układ hybrydowy szkielet gąbki morskiej – ftalocyjanina żelaza(III). Właściwości katalityczne otrzymanego układu potwierdzono w procesie fotodegradacji bisfenolu A. Wysoką wydajność procesu osiągnięto przy zastosowaniu jednocześnie trzech czynników: ftalocyjaniny zaadsorbowanej na szkielecie gąbki, nadtlenku wodoru i promieniowania UV.

Bisfenol A (BPA) wykorzystywany jest do produkcji tworzyw sztucznych, stosowanych głównie w przemyśle spożywczym. Z tego powodu duże jego stężenie występuje w ściekach uwalnianych do środowiska. Wiele badań potwierdziło wysoką szkodliwość tej substancji na organizm człowieka. Wpływa on głównie na gospodarkę hormonalną, przez co może być przyczyną wielu schorzeń [1]. Stąd ważne jest opracowanie skutecznej, prostej i taniej metody oczyszczania ścieków z BPA. Prowadzone są w tym celu liczne badania, w których wykorzystuje się m. in. degradację BPA pod wpływem światła UV – fotodegradację. W fotodegradacji bisfenolu A jako katalizatory wykorzystuje się związki będące półprzewodnikami. Mają one bowiem zdolność przewodzenia „dziurowego" (przewodzenie typu p), polegające na rekombinacji elektron – dziura. Dzięki temu mogą być wykorzystane w reakcji otrzymywania rodników. Do przeprowadzenia procesu degradacji BPA potrzebne są aktywne rodniki hydroksylowe, które mogą być wytworzone na takich katalizatorach. Należą do nich m.in. ZnO czy TiO_2 [2,3]. Do półprzewodników zaliczają się również związki organiczne – ftalocyjaniny. Są to związki makrocykliczne o płaskiej, zamkniętej, aromatycznej strukturze, mogące dodatkowo chelatować jon metalu, tworząc metaloftalocyjaniny. Dzięki swoim właściwościom stosowane są w wielu gałęziach przemysłu oraz w medycynie [4]. Metaloftalocyjaniny wykazują aktywność w szerokim zakresie światła widzialnego, dlatego są wykorzystywane jako katalizatory do aktywacji O_2, H_2O_2 czy innych nadtlenków, które są stosowane do eliminacji zanieczyszczeń organicznych, np. fenolu i jego pochodnych [5]. Cząsteczki barwnika mają jednak tendencje do aglomeracji, co powoduje powstawanie nieaktywnych dimerów ftalocyjanin. Dlatego wykorzystuje się liczne materiały w celu unieruchomienia cząsteczek ftalocyjanin, np.: zeolity, grafen, nanorurki, chitozan, materiały włókniste, w tym jedwabne i celulozowe, oraz polimery np. PAN [6].

W ramach przeprowadzonych badań ftalocyjaninę żelaza(III), zaadsorbowano na nośniku biopolimerowym, który stanowił szkielet gąbki morskiej *Hippospongia communis,* zbudowany z substancji kolagenopodobnej – sponginy. Zbadano wpływ pH roztworu ftalocyjaniny (2 – 12), jego stężenie początkowe (200; 500 i 600 mg/l) oraz czas (1 – 300 min) na efektywność procesu adsorpcji. Ilość zaadsorbowanego barwnika oraz wydajność procesu obliczono na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych. Ilość zaadsorbowanego barwnika wzrasta wraz ze wzrostem stężenia początkowego jego roztworu oraz ze wzrostem czasu prowadzenia procesu. Wartość ta wzrasta do ustalenia się stanu równowagi, która wynika z wysycenie miejsc aktywnych na powierzchni nośnika.

Najwyższą wydajność procesu adsorpcji osiągnięto dla pH=2. Środowisko kwaśne jest więc najkorzystniejsze do prowadzenia procesu adsorpcji. Zastosowany nośnik zawiera bowiem w swojej strukturze grupy $–NH_2$, które, przy niskim pH są protonowane do $–NH_3^+$. Barwnik posiada zaś grupy sulfonowe, które elektrostatycznie oddziałują z dodatnio naładowanymi grupami nośnika, co może wyjaśniać przyczynę procesu adsorpcji. Szkielet gąbki morskiej, ftalocyjaninę żelaza(III) oraz ftalocyjaninę zaadsorbowaną na szkielecie gąbki poddano analizom, takim jak spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, energodyspersyjna mikroanaliza rentgenowska oraz analizie przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego. Na podstawie analizy FTIR (Rys. 1) wykazano obecność – po procesie adsorpcji – sygnałów pochodzących od grup funkcyjnych zarówno szkieletu gąbki morskiej, jak i od ftalocyjaniny żelaza(III). Maksima tych sygnałów uległy jednak przesunięciu w stosunku do wartości wyjściowych. Mikroanaliza rentgenograficzna wykazała, że w skład szkieletu gąbki morskiej wchodzą pierwiastki takie jak C, N, O, Na, K, Mg, Ca, Al, Si, S, Fe, P, Cl i I. W cząsteczce ftalocyjaniny żelaza można znaleźć C, N, O, Fe, S, Na, Si, Al. Z kolei w układzie po procesie adsorpcji występują pierwiastki pochodzące zarówno od nośnika, jak i barwnika.



Rysunek1. Widma FTIR szkieletu gąbek morskich, ftalocyjaniny i ftalocyjaniny zaadsorbowanej na szkieletach gąbek morskich

Proces degradacji bisfenolu A przeprowadzono dla różnych stężeń początkowych jego roztworu oraz kombinacji różnych czynników odpowiedzialnych za rozkład BPA: szkieletu gąbki morskiej z zaadsorbowaną ftalocyjaniną żelaza (FePC), promieniowania UV, nadtlenku wodoru (Tabela 1). Początkowo proces degradacji przeprowadzono przy użyciu wyłącznie ftalocyjaniny zaadsorbowanej na powierzchni szkieletu gąbki i promieniowania UV. Otrzymane wyniki nie były jednak zadawalające, dlatego zdecydowano się więc na dodanie do układu 1 ml H_2O_2 i osiągnięto wydajność równą 100% już po 20 min trwania procesu. Dalej, proces powtórzono dla układu hybrydowego, promieniowania UV i nadtlenku wodoru działających osobno. Dla żadnego z nich nie udało się uzyskać aż tak wysokich wyników. Całkowitą wydajność procesu można osiągnąć stosując wyłącznie wszystkie trzy czynniki jednocześnie. Zaobserwowano ponadto występowanie w układzie efektu synergii. Dla optymalnych warunków prowadzenia procesu degradacji zdecydowano się zwiększyć stężenie wyjściowe roztworu BPA kolejno do 20 i 50 mg/l. Dla każdego z tych stężeń uzyskano 100% wydajność procesu degradacji, jednak czas do jej osiągnięcia zwiększał się wraz ze wzrostem stężenia roztworu. Zaletą otrzymanego podczas badań katalizatora (układu hybrydowego) w porównaniu do innych katalizatorów wykorzystywanych do fotodegradacji bisfenolu A jest: prosta metoda otrzymywania, łatwość usunięcia go z układu po procesie, zastosowany w badaniu nośnik biopolimerowy – szkielet gąbki morskiej, który jest związkiem naturalnym, nie stwarza zagrożenia dla środowiska, ale również koszt jego pozyskiwania

jest relatywnie niski, wymagana jest niewielka ilości katalizatora (w przeliczeniu 1,3 g na litr roztworu BPA) oraz krótki czas prowadzenie procesu – 1 h.

Tabela 1. Zestawienie wydajności procesu degradacji BPA w różnych warunkach prowadzenia procesu

[BPA]	**2 mg/l**					**20 mg/l**	**50 mg/l**
Układ / Czas [min]	**FePC (ads)**	**UV**	**H_2O_2+ UV**	**FePC + UV**	**FePC + H_2O_2 + UV**	**FePC + H_2O_2 + UV**	**FePC + H_2O_2 + UV**
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	7,8	3,2	8,4	6,0	95,2	75,0	75,7
20	8,7	4,5	11,7	9,3	100,0	89,9	88,3
30	9,3	7,3	12,9	9,7	100,0	93,7	91,6
40	9,4	7,6	14,6	11,7	100,0	100,0	93,7
50	9,4	7,7	16,4	11,5	100,0	100,0	100,0
60	9,4	7,9	18,2	11,0	100,0	100,0	100,0

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DS-MK/0710.

Literatura:

[1] L. Vandenberg, M. Maffini, C. Sonnenschein, B. Rubin, A. Soto (2009) *Bisphenol-A and the great divide: a review of controversies in the field of endocrine disruption*, Endocrine Reviews 30:75-95

[2] O. Bechambi, M. Chalbi, W. Najjar, S. Sayadi (2014) *Photocatalytic activity of ZnO doped with Ag on the degradation of endocrine disrupting under UV irradiation and the investigation of its antibacterial activity,* Applied Surface Science 347:414-420

[3] R. Wang, D. Ren, S. Xia, Y.Zhang, J. Zhao (2009) *Photocatalytic degradation of Bisphenol A (BPA) using immobilized TiO_2 and UV illumination in a horizontal circulating bed photocatalytic reactor (HCBPR),* Journal of Hazardous Materials 169:926-932

[4] M. Trytek, M. Makarska, K. Polska, S. Radzki, J. Fiedurek (2005) *Porfiryny i ftalocyjaniny. Cz. I. Właściwości i niektóre zastosowania*, Biotechnologia 71:109-127

[5] W. Lu, T. Xu, Y. Wang, H. Hu, N. Li, X. Jiang, W. Chen (2016) *Synergistic photocatalytic properties and mechanism of g-C_3N_4 coupled with zinc phthalocyanine catalyst under visible light irradiation*, Applied Catalysis B: Environmental 180:20-28

[6] Z. Han, X. Hana, X. Zhao, J. Yu, H. Xu (2016) *Iron phthalocyanine supported on amidoximated PAN fiber as effective catalyst for controllable hydrogen peroxide activation in oxidizing organic dyes*, Journal of Hazardous Materials 320:27-35

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

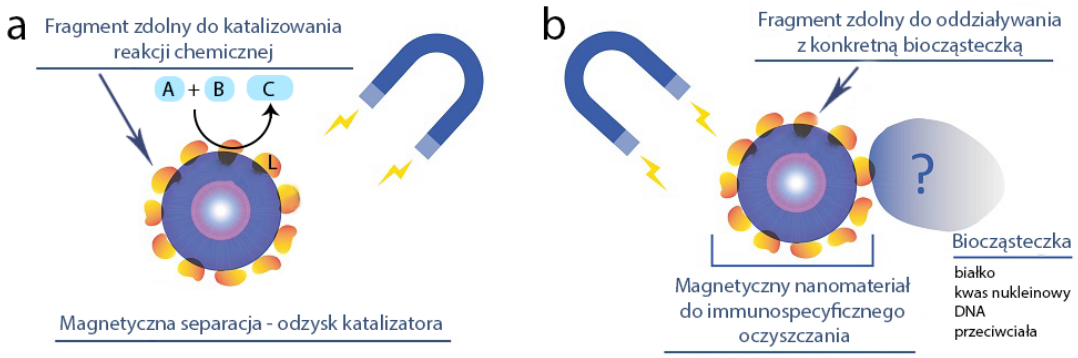
FUNKCJONALNE NANOMATERIAŁY Z MAGNETYCZNEGO Fe_3O_4

Krzysztof Hus*, Agnieszka Bukowska, Wiktor Bukowski

Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
** krzhus@prz.edu.pl*

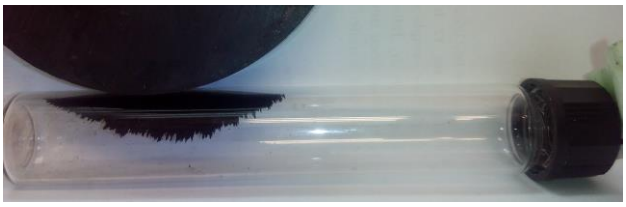
Abstrakt: W ramach badań wykonano optymalizację warunków kolejnych etapów otrzymywania sfunkcjonalizowanych nanocząstek magnetycznych do zastosowań katalitycznych i bioseparacyjnych. Magnetyczny Fe_3O_4 został zsyntezowany metodą chemicznego współstrącania, a następnie otoczony warstwą SiO_2 zgodnie z metodą Stöbera. Otrzymane materiały modyfikowano kolejno z użyciem 3-glicydyloksypropylotrimetoksysilanu (GPTMS). Zbadano wpływ ilości użytego tetraetoksysilanu (TEOS) na wielkość otrzymanych cząstek. Powstałe struktury charakteryzowano z użyciem technik FT-IR oraz dynamicznego rozpraszania światła.

W ciągu ostatnich lat nanocząstki zyskały ogromne zainteresowanie naukowców z całego świata. Ich wyjątkowe, zależne od rozmiaru, właściwości sprawiły iż materiały te stały się powszechne w życiu człowieka. Ferromagnetyczne nanocząstki o wielkości do 20 nm wykazują niepowtarzalną formę magnetyzmu zwaną superparamagnetyzmem, jest to zjawisko występujące zwykle tylko w nanomateriałach. Ze względu na swoją niską toksyczność, właściwości superparamagnetyczne, duży stosunek powierzchni właściwej do objętości i przede wszystkim łatwość separacji, magnetyczny tlenek żelaza (Fe_3O_4) przyciąga wiele uwagi i jest szczególnie interesujący z punktu widzenia zastosowań katalitycznych oraz biomedycznych, włączając w to bioseparacje. [1]. Głównym problemem związanym z pracą z magnetycznymi nanocząstkami, jest ich zdolność do wzajemnego przyciągania się, która skutkuje tworzeniem się większych agregatów. W ten sposób nanocząstki tracą specyficzne właściwości superparamagnetyczne cechujące pojedyncze domeny. Ponadto Fe_3O_4 może ulec utlenieniu do niemagnetycznego γ-Fe_2O_3 lub ulec biodegradacji, gdy jest bezpośrednio narażony na działanie środowiska biologicznego [2]. W celu pokonania tych ograniczeń wytworzone pierwotnie nanocząstki Fe_3O_4 modyfikuje się powierzchniowo. W niniejszej pracy zastosowywano do reakcje z wybranymi pochodnymi krzemoorganicznymi. Zastosowanie związków krzemu pozwala na wprowadzenie i dokładne dopasowanie grubości powłoki ze sfunkcjonalizowanego SiO_2. Zewnętrzna warstwa krzemionki jest zwykle dobrze uformowana, a powstałe struktury mogą być łatwo dodatkowo funkcjonalizowane. Ponadto, krzemionka zapewnia nietoksyczną, inertną powierzchnię do zastosowań biomedycznych [3].



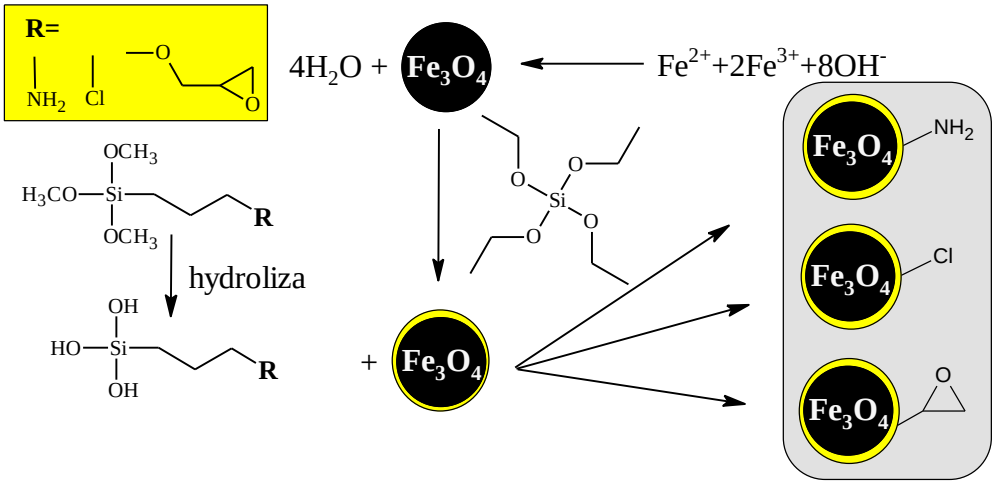
Rysunek 1. Katalityczny (a) oraz immunospecyficzny (b) kierunek zastosowania nanocząstek magnetycznych.

Silanizacja powierzchni jest najpowszechniej stosowaną metodą funkcjonalizacji magnetycznych nanocząstek. Poza wprowadzeniem na powierzchnie materiału pożądanych grup funkcyjnych poprawia ona stabilność oraz inertność względem reakcji redoks. Mimo iż, powlekanie silanem zwiększa hydrodynamiczny rozmiar cząstek, udowodniono iż większa średnica nie wpływa na właściwości magnetyczne nanomateriału. Do najczęściej stosowanych silanów przy modyfikacji cząstek magnetytu należą te z funkcjami glicydylowymi, aminowymi, chlorowymi, tiolowymi oraz z wiązaniem nienasyconym zdolnym do polimeryzacji [4,5].



Rysunek 2. Zachowanie cząstek $Fe_3O_4 \cdot SiO_2$ w zewnętrznym polu magnetycznym

Szybko rozwijające się dziedziny biotechnologii wymagają prostych oraz szybkich metod wydobywania biocząsteczek takich jak: białka, DNA, przeciwciała, kwasy nukleinowe z zawieszonych roztworów. Jako alternatywę dla klasycznych metod bioseparacji, wykorzystujących strącanie, wirowanie, chromatografię, w literaturze z ostatnich lat coraz częściej opisuje się wykorzystanie immobilizowane na magnetycznych nośnikach sorbenty, zdolne do selektywnego wychwytywania biocząsteczek z mieszaniny. Ponadto, zastosowanie separacji magnetycznej znacząco upraszcza proces późniejszej izolacji zaadsorbowanego materiału. Immunospecyficzne oczyszczanie przeprowadza się w oparciu o jedną z dwóch metod: przyłączenia do powierzchni rdzenia specyficznej cząsteczki ligandu lub poprzez zakotwiczenie konkretnych przeciwciał (Rys. 1b). [5]



Rysunek 3. Przykładowe kierunki funkcjonalizacji magnetycznych nanocząstek do zastosowań katalitycznych i bioseperacyjnych.

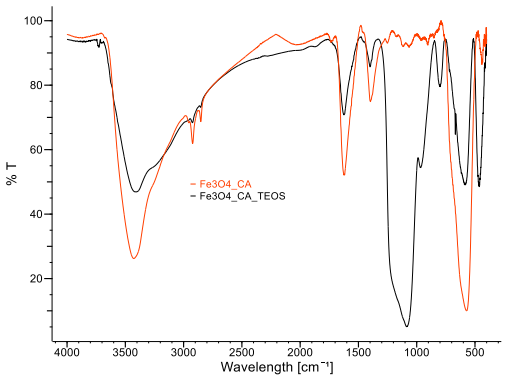
Intensywne badania nad nanomateriałami przyśpieszyły także rozwój i zastosowanie magnetycznej separacji w katalizie heterogenicznej [6].

W niniejszej pracy skupiliśmy się na przygotowaniu i odpowiedniej charakterystyce materiałów stanowiących matrycę do dalszych zastosowań katalitycznych i biotechnologicznych.

Pierwszym etapem preparatyki magnetycznej matrycy była reakcja współstrącania chemicznego soli żelaza(II) oraz żelaza(III) w roztworze wodnym. Reakcje przeprowadzono w okrągłodennej kolbie trójszyjnej o poj. 100 ml, wyposażonej w termometr, mieszadło mechaniczne, wkraplacz, układ doprowadzający argon, strzykawkę oraz czaszę grzejną. Naważki $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (2,5 mmol) oraz $FeCl_3$ (5 mmol) przenoszono ilościowo do kolby okrągłodennej i rozpuszczano w 25 ml wody. Układ reakcyjny przy ciągłym mieszaniu przedmuchiwano argonem. Następnie podnoszono temperaturę roztworu do 70 ºC i kontynuowano mieszanie utrzymując atmosferę gazu obojętnego przez kolejne 30 minut. Po tym czasie wkroplono 3 ml 28% wody amoniakalnej. Obserwowano wyraźną zmianę barwy mieszaniny

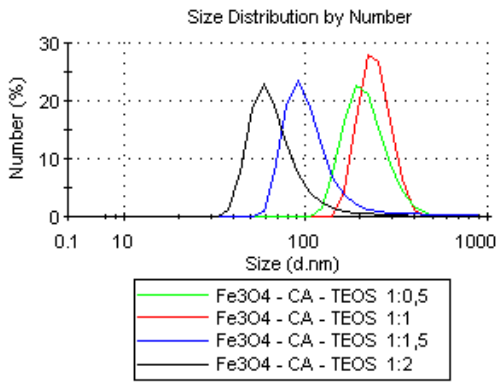
reakcyjnej z pomarańczowej na czarną. Kolejnym etapem było dodanie 1,2 g cytrynianu sodu w roztworze o stężeniu 0,5 g/ml i podniesienie temperatury do 90 ºC. Reakcje prowadzono przez kolejne 60 minut. Otrzymane cząstki magnetytu wydzielane były z wykorzystaniem magnetycznej separacji, kilkukrotnie przemywane etanolem i wodą.

Wysuszone nanocząstki poddano reakcji silanizacji [7] w celu utworzenia inertnej powłoki krzemionkowej. W 4 buteleczkach o poj. 10 ml odważono po 0,1 g stabilizowanego Fe_3O_4, dodano 1,5ml H_2O, 0,1ml etanolu, 0,25ml NH_3aq i kolejno 0,05ml, 0,1ml, 0,15ml, 0,2ml tetraetoksysilanu (stosunek wagowy Fe_3O_4:TEOS odpowiednio 1:0,5, 1:1, 1:2, 1:4). Reakcję prowadzono przez 24 godz. w temperaturze otoczenia. Otrzymane cząstki przemywano etanolem, a następnie suszono. Wpływ ilości użytego silanu na hydrodynamiczną średnicę cząstek zbadano wykorzystując zjawisko dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Poprawne utworzenie powłoki krzemionkowej potwierdzono przy użyciu techniki FT-IR.



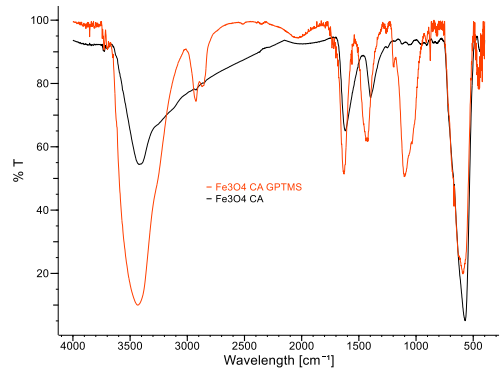
Rysunek 4. Widma FT-IR Nanocząstek żelaza przed oraz po modyfikacji

Funkcjonalizację powierzchni pozwalającą na wprowadzenie centrów aktywnych, wykonano z wykorzystaniem związku organokrzemowego z funkcjami glicydylowymi [8,9]. W tym celu do okrągłodennej kolby o poj. 100 ml odważono 0,5 g proszku Fe_3O_4@SiO_2 i dodano 25 ml toluenu. Nanocząstki poddano działaniu ultradźwięków przez 60 min. Kolejno w temperaturze 60ºC wkraplano 1,5ml GPTMS w atmosferze argonu przez około 30 min. Reakcje prowadzono pod chłodnicą zwrotną przez 24h. Produkt reakcji wyodrębniono z wykorzystaniem magnesu, przemyto kilkukrotnie etanolem i wysuszono. Uzyskane nanohybrydy charakteryzowano z użyciem metod FT-IR oraz DLS.



Rysunek 5. Zależność rozmiaru otrzymanych cząstek od ilości użytego tetraetoksysilanu

Wykorzystując magnetyt otrzymany w reakcji chemicznego współstrącania uzyskano sfunkcjonalizowany nanohybrydowy materiał o właściwościach magnetycznych. Pomimo dodatku stabilizatora (cytrynian sodu) ze względu na duży stopień aglomeracji tlenku żelaza, nie udało się zmierzyć hydrodynamicznej średnicy cząstek na tym etapie. Badanie to wykonano po wytworzeniu otoczki krzemionkowej. Na Rys. 5. umieszczono porównanie średnic uzyskanych przy zastosowaniu różnego stosunku wagowego Fe_3O_4:TEOS w drugim etapie syntezy. Zwiększenie ilości zastosowanego tetraetoksysilanu skutkowało uzyskaniem mniejszych średnic hydrodynamicznych nanomateriałów. Optymalne wyniki uzyskano przy stosunku wagowym Fe_3O_4:TEOS 1:2 otrzymując nanohybrydy o rozmiarze od 35–110 nm. Utworzenie powłoki SiO_2 powstałej w następstwie reakcji zhydrolizowanych grup metoksylowych silanu z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi magnetytu potwierdzono rejestrując widmo w podczerwieni. Powstała otoczka skutkowała pojawieniem się szerokiego, intensywnego pasma absorpcji w zakresie 1270-870 cm^{-1} odpowiadającego drganiom Si-O



Rysunek 6. Widma FT-IR Nanocząstek żelaza przed oraz po modyfikacji GPTMS

(Rys.4.). Widmo FT-IR po modyfikacji nanomateriału z wykorzystaniem 3-glicydyloksy-propylotrimetoksysilanu zilustrowano na Rys. 6. Pasmo w zakresie 1150-900 cm^{-1} wywołane jest drganiami pochodzącymi od Si-O oraz drganiami wiązań w pierścieniu epoksydowym. Widoczne są także drgania rozciągające C-H, których absorpcja przypada w zakresie od 3000 -2800 cm^{-1}. Drgania te pochodzą od fragmentu alifatycznego GPTMS. Na podstawie analiz FT-IR oraz DLS, stwierdzono, poprawną modyfikację nanocząstek zarówno krzemionką oraz 3-glicydyloksypropylotrimetoksysilanem. Stwierdzono także iż otrzymane magnetyczne nośniki, nadają się do kolejnego etapu przyłączenia fragmentów zawierających centra aktywne.

Literatura:

[1] X. Tingtin, M. Qiang (2016) *A novel ratiometric dual-emission fluorescence magnetic nanohybrid for HIgG immunoassay*, New Journal of Chemistry 40:6860-6866

[2] E. Ghasemi, M. Ghahari (2015) *Synthesis of Silica Coated Magnetic Nanoparticles*, International Journal of Nanoscience and Nanotechnology 11(2):133-137

[3] J Ramos, A Millán, F Palacio (2000) *Production of magnetic nanoparticles in a polyvinylpyridine matrix,* Polymer 41(1):8461-8464

[4] L. Treccani, T.Y. Klein, F. Meder (2013) *Functionalized ceramics for biomedical, biotechnological and environmental applications,* Acta Biomaterialia 9(7):7115-7150

[5] F. Hira, K. Kyo-Seon (2017) *Magnetic nanoparticles for bioseparation,* Korean Journal of Chemical Engineering 34(3):589-599

[6] L. Rossi, N. Costa, F. Silva (2014) *Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond,* Green Chemistry 16(6):2906-2933

[7] M. Aghajani, N. Monadi (2017) *Schiff base complex of Mo supported on iron oxide magnetic nanoparticles (Fe_3O_4) as recoverable nanocatalyst for the selective oxidation of sulfides,* Journal of the Iranian Chemical Society 14:963-975

[8] M. Hashedi, Z. Nazari, N. Noshirvani (2017) *Synthesis of chitosan based magnetic molecularly imprinted polymers for selective separation and spectrophotometric determination of histamine in tuna fish,* Carbohydrate Polymers 177:306-314

[9] S. Du, L. Wang, N. Xue, M. Pei, W. Sui, W. Guo (2017) *Polyethyleneimine modified bentonite for the adsorption of amino black 10B,* Journal of Solid State Chemistry 252:152-157

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH METOD WYZNACZANIA PROMIENIA HYDRODYNAMICZNEGO NANOCZĄSTEK NA PRZYKŁADZIE POLIMERÓW FLUORESCENCYJNYCH

Maciej Jarzębski[1]*, Tomasz Śliwa[2], Jacek Gapiński[3], Anna Szwajca[4], Mikołaj Kościński[1], Hanna Baranowska[1], Grażyna Neunert[1], Przemysław Siejak[1], Katarzyna Walkowiak[1], Paulina Maciejewska[1], Krzysztof Polewski[1]

[1] Katedra Fizyki i Biofizyki, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 38/42 60-637 Poznań
[2] Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[3] Zakład Biofizyki Molekularnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 86, 61-614 Poznań
[4] Zakład Syntezy i Struktury Związków Organicznych Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89B, 61-614 Poznań
** e-mail: maciej.jarzebski@o2.pl*

Abstrakt: Rozmiar cząstek w nanotechnologii jest jednym z kluczowych parametrów, wpływających na właściwości fizykochemiczne danego materiału. Wśród najczęściej stosowanych metod wyznaczania rozmiaru nanocząstek, wyróżnić można dwie grupy: pierwsza to szeroko pojęta mikroskopia w tym elektronowa oraz siła atomowych; druga, oparta na wyznaczaniu promienia hydrodynamicznego oparta jest na analizie dyfuzji cząstek w roztworach. Najczęściej stosowaną metodą wyznaczania promienia hydrodynamicznego jest technika dynamicznego rozpraszania światła (DLS – dynamic ligh scattering). Do metod dyfuzyjnych zaliczyć można również spektroskopię korelacji fluorescencji (FCS) oraz technikę analizy ruchu nanocząstek (NTA – nanoparticle tracking analysis). Na przykładzie fluorescencyjnych cząstek polimerowych przedstawiono krytyczną analizę możliwości zastosowania DLS, NTA i FCS do wyznaczania promienia hydrodynamicznego.

Technika dynamicznego rozpraszania światła umożliwia wyznaczanie średnic hydrodynamicznych cząstek w zakresie od 1 nanometra do kilku mikrometrów [1]. Analiza polega na pomiarze fluktuacji światła rozproszonego od poruszających się ruchami Browna cząstek w roztworze. Spolaryzowana wiązka laserowa, padająca na kuwetę pomiarową jest rozpraszana na roztworze cząstek.
Na podstawie znanego współczynnika dyfuzji, promień hydrodynamiczny wyznacza się z zależności Stokes'a – Einstein'a:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}$$

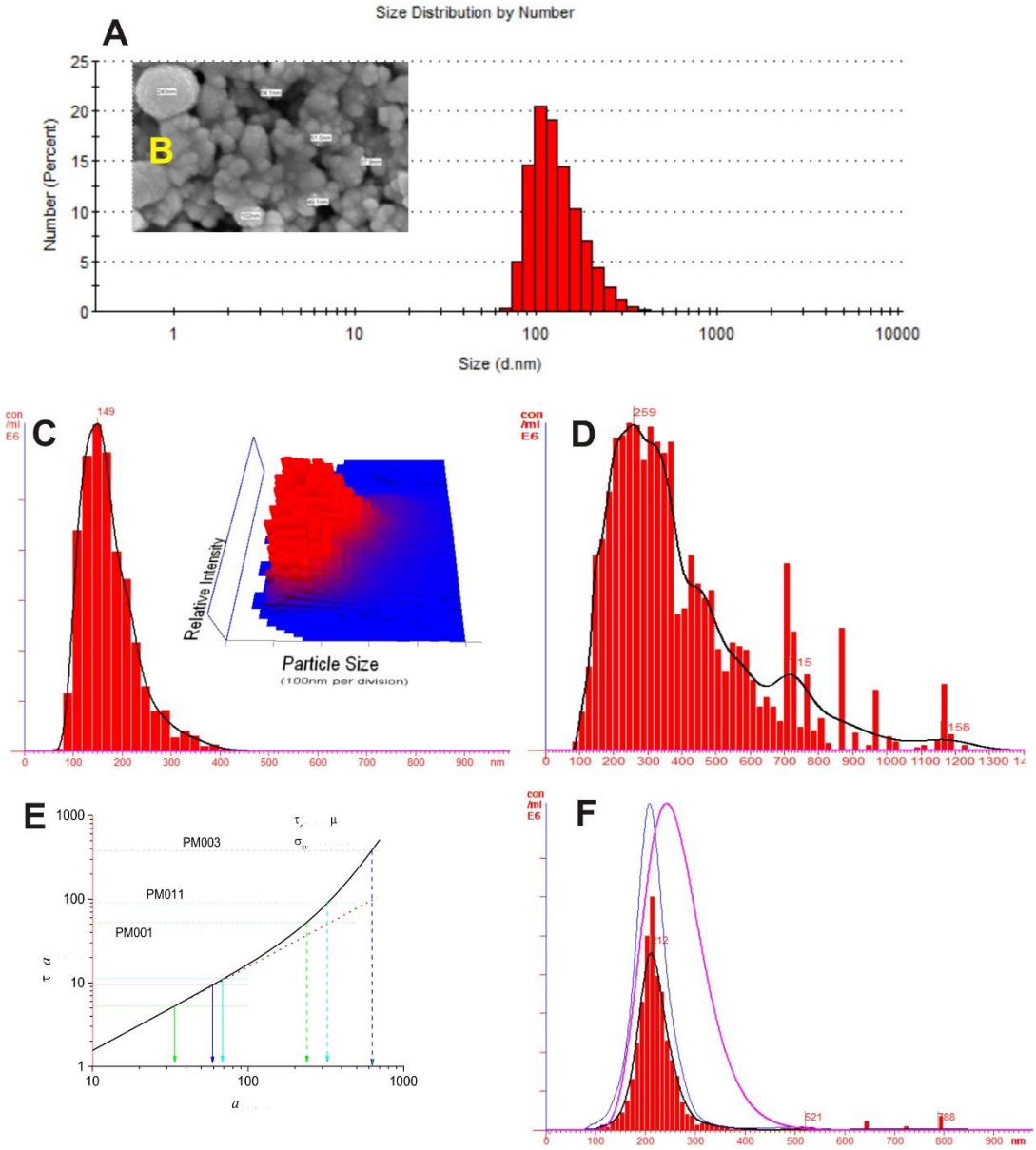
gdzie: D – współczynnik dyfuzji, R_h – promień hydrodynamiczny, k_B– stała Boltzmanna, T – temperatura w kelwinach, η – lepkość rozpuszczalnika.
W metodzie NTA rejestruje się, z wykorzystaniem kamery CCD połączonej z obiektywem mikroskopowym, ruchy cząstek w roztworze wodnym, a następnie za pomocą dedykowanego oprogramowania śledzi ruch każdej pojedynczej cząstki. Program do analizy wyników pozwala także na ręczne dostosowanie parametrów śledzenia cząstek w oparciu o długość trajektorii cząstek oraz usuwanie z obliczeń artefaktów będących na przykład efektem powstałych zanieczyszczeń. System umożliwia identyfikację i wyznaczenie trajektorii cząstek widocznych w oknie pomiarowym oraz na tej podstawie, stworzenie rozkładu wielkości cząstek.

Na podstawie obserwacji ruchów Browna wyznacza się wielkość pojedynczej cząstki ze wzoru na średnie kwadratowe przesunięcie:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

które zależy wyłącznie od temperatury T, lepkości cieczy η i rozmiaru cząstek R_h – zależność Stokes'a – Einstein'a. W przeciwieństwie do DLS, w NTA współczynnik dyfuzji nie jest zależny od masy, stąd pewne różnice w wartościach wyznaczonych promieni hydrodynamicznych w obu metodach [2].

W metodzie FCS – spektroskopii korelacji fluorescencji, badane są fluktuacje intensywności fluorescencji wywołane przez ruchy termiczne cząstek. Technika pomiaru opiera się na przygotowaniu roztworów o rozcieńczeniu rzędu 10^{-9}mol·dm^{-3}, w celu wyznaczenia charakterystyki ruchu pojedynczej cząstki, poruszającej się przez objętość około 10^{-15}dm^3 [3,4]. Tak małą objętość uzyskuje się dzięki zastosowaniu mikroskopu konfokalnego oraz odpowiedniego źródła światła laserowego. Do pomiarów FCS stosuje się jedynie cząstki fluorescencyjne.



Rysunek 1. Analiza rozkładu wielkości cząstek polimerów fluorescencyjnych: A. rozkład średnic hydrodynamicznych wyznaczonych techniką DLS HFBA-FITC, B. zdjęcie SEM HFBA-FITC, C. rozkład średnic hydrodynamicznych wyznaczonych techniką NTA w trybie rozpraszania HFBA-FITC, D. rozkład średnic hydrodynamicznych wyznaczonych techniką NTA w trybie fluorescencyjnych HFBA-FITC, E. rozkład średnic hydrodynamicznych wyznaczonych techniką FCS HFBA-FITC, F. rozkład średnic hydrodynamicznych wyznaczonych techniką DLS, NTA w trybie rozpraszania i fluorescencji HFBA-RBITC

Fluorowane nanocząstki kopolimerowe są intensywnie badane jako nowy materiał służący do MRI. Z drugiej strony, submikronowe sfery stanowią modelowy układ w badaniach wykorzystujących techniki rozpraszania światła oraz interakcji w układach koloidowych. Motywacją do syntezy submikronowych cząstek z fluorescencyjnym rdzeniem i optycznie transparentną powłoką było wykorzystanie ich do badań za pomocą laserowej mikroskopii skaningowej układów koloidowych do potencjalnych aplikacji medycznych. Jednocześnie, fluorescencyjne cząstki na bazie heptafluoro-n-butyl metakrylatu posłużyły, jako materiał referencyjny do porównania wybranych metod wyznaczania promienia hydrodynamicznego DLS, NTA i FCS. Zsyntetyzowano dwie grupy cząstek: w pierwszej jako barwnika użyto rodaminy-B HFBA-RBITC [5], w drugiej modyfikowanej fluoresceiny HFBA-FITC.

Na rys. 1 przedstawiono przykłady rozkładu wielkości średnic hydrodynamicznych wyznaczonych techniką DLS, NTA w trybie rozpraszania i fluorescencji oraz FCS cząstek HFBA-FITC i HFBA-RBITC. Najszybszą metodą wyznaczania promieni hydrodynamicznych jest technika DLS. Jednakże, w przypadku próbek o dużej polidyspersji, trudno jest wskazać dominujące frakcje – sygnały od cząstek o większych średnicach wpływają na sygnały od cząstek o mniejszych średnicach. NTA jest metodą uzupełniającą DLS, jednakże operuje w dużo mniejszym zakresie stężeń. Z kolei FCS dedykowany jest jedynie do cząstek, w których strukturze występuje barwniki. Ponadto FCS jest techniką komplementarną do DLS i NTA oraz stanowi ich uzupełnienie w zakresie analizy cząstek o bardzo małych promieniach hydrodynamicznych.

Literatura:

[1] M. Jarzębski (2015) *Synteza i charakterystyka wybranych nanocząstek o potencjalnych zastosowaniach w medycynie,* Rozprawa doktorska, Wydział Fizyki UAM

[2] M. Jarzębski, B. Bellich, T. Białopiotrowicz, T. Śliwa, J. Kościński, A. Cesàro (2017), *Particle tracking analysis in food and hydrocolloids investigations,* Food Hydrocolloids 68:90-101

[3] J. Gapinski, M. Jarzębski, J. Buitenhuis, T. Deptula, J. Mazuryk, A. Patkowski, (2016) *Structure and dimensions of core-shell nanoparticles comparable to the confocal volume studied by means of FCS,* Langmuir 32(10) 2482-2491

[4] T. Deptuła, J. Buitenhuis, M. Jarzębski, A. Patkowski, J. Gapinski (2015) *Size of Sub-micrometer Particles Measured by FCS – Correction of the Confocal Volume,* Langmuir 31:6681-6687

[5] M. Jarzębski, Y. Zhang, T. Śliwa, J. Mazuryk, T. Deptuła, M. Kucinska, M. Murias, J. Buitenhuis, J. Gapiński, A. Patkowski (2016) *Core-shell fluorinated methacrylate nanoparticles with Rhodamine-B for confocal microscopy and fluorescence correlation spectroscopy applications,* Journal of Fluorine Chemistry 183:92-99

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA NOWEGO BIOMATERIAŁU MAGNETYT/LIGNINA/POLIDOPAMINA

Artur Jędrzak*, Weronika Czernicka, Teofil Jesionowski

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań,
**e-mail: artur.jedrzak@gmail.com*

Abstrakt: Celem zrealizowanych badań było otrzymanie nowego materiału hybrydowego w oparciu o syntezę magnetytu z ligniną i otoczenie go polidopaminą. W tym celu otrzymano magnetyt metodą współstrącenia, a następnie zmodyfikowano Fe_3O_4 z wykorzystaniem (3-aminopropylo)trietoksysilanu, i przyłączono do uprzednio aktywowanej ligniny. Otrzymany materiał hybrydowy magnetyt/lignina otoczono polidopaminą, otrzymując biomimetyczny materiał o interesujących właściwościach (m.in. adhezyjnych). W celu określenia charakterystyki i oceny jego zastosowania, jako nośnika molekuł, przeprowadzono szereg badań fizykochemicznych i strukturalno-morfologicznych. Otrzymaną hybrydę poddano badaniom m.in. z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) oraz zbadano efektywność unieruchamiania enzymu oksydazy glukozowej na wytworzonym nośniku.

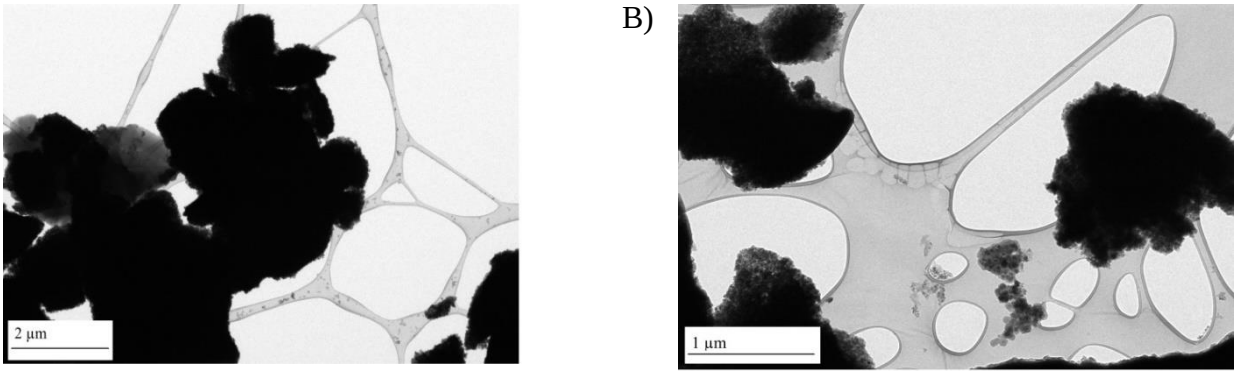
Materiał hybrydowy to zintegrowane układ składający się najczęściej z mieszaniny komponentów nieorganicznych i organicznych, które łącząc się ze sobą na poziomie cząsteczkowym. Istnieje wiele przykładów połączeń składników tworzących postać materiałów hybrydowych, które występują w naturze [1]. Wraz z postępem technologicznym, zauważono, iż połączenie dwóch różnych składników o odmiennych cechach, pozwala na wytworzenie materiału o nowych, często lepszych właściwościach w odniesieniu do komponentów wyjściowych. Szeroki zakres możliwości projektowania składu materiałów hybrydowych wpływa na ogromne zainteresowanie ze strony wielu naukowców, a dzięki temu możliwy staje się wzrost potencjału aplikacyjnego w wielu dziedzinach nauki i gałęziach przemysłu [1-2].

Praca doświadczalna składała się z kilku powiązanych ze sobą etapów. Pierwszym etapem było otrzymanie magnetytu, metodą współstrącenia. Drugim etapem przeprowadzenie modyfikacji otrzymanego tlenku żelaza przy użyciu (3-aminopropylo)trietoksysilanu (APTES), w celu wprowadzenia grup aminowych ($-NH_2$) na powierzchnię tlenku [3-5]. W następnym etapie następowało aktywowanie ligniny krafta, za pomocą jodanu(VII) sodu, co spowodowało zamianę grup hydroksylowych (-OH, ugrupowania katecholowe) na grupy karbonylowe (C=O, ugrupowania chinonowe). Zabieg ten umożliwił przyłączenie tlenku metalicznego do ligniny [5,6]. Kolejno, przygotowane prekursory układu hybrydowego łączono na drodze syntezy w reaktorze, zachowując odpowiednie parametry środowiskowe (temperatura, pH, szybkość mieszania). W końcowej fazie nastąpiła klaryfikacja materiałowa i separacja sitowa. Istotnym aspektem, po wykonaniu syntezy, było wymycie nieprzereagowanych komponentów [6, 7]. Otrzymany materiał hybrydowy magnetyt/lignina poddano polimeryzacji chlorowodorkiem dopaminy, otrzymując finalny produkt jakim był magnetyt/lignina/polidopamina. Wykonane badania, tj.: TEM umożliwiły określenie morfologii i pomyślności przeprowadzonych syntez. Otrzymany materiał poddano także ocenie efektywności immobilizacji adsorpcyjnej, określając zdolność osadzenia oksydazy glukozowej z *Aspergillus niger* na ich powierzchni.

Na Rys. 1. przedstawiono obrazy z transmisyjnego mikroskopu elektronowego dla układu magnetyt/lignina przed i po polimeryzacji chlorowodorku dopaminy. Widoczne są dobrze wykształcone cząstki o niejednorodnej, mikrokrystalicznej strukturze (Rys. 1. A i B). Cząstki ulegają efektowi agregacji

i aglomeracji. Materiały hybrydowe wykazują znacznie większe rozmiary cząstek, ze względu na obecność ligniny w ich składzie.

A) B)



Rysunek 1. Mikrografia TEM dla układu A) magnetyt/lignina i B) magnetyt/lignina/polidopamina

Materiały hybrydowe poddano także badaniom sorpcyjnym, w celu oceny ich przydatności, jako matryce do unieruchamia białek katalitycznych, a także jako nośników adsorpcyjnych [8,9]. Wyniki przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Ilość unieruchomionego oksydazy glukozowej na nośniku Fe_3O_4/lignin oraz Fe_3O_4/lignina/polidopamina.

Czas [godz.]	**Ilość unieruchomionego enzymu na materiale [mg/g]**	
	Fe_3O_4/Lig	Fe_3O_4/Lig/PDA
1	13,57	16,48
2	15,72	19,23
3	17,35	22,82
24	26,92	29,24
72	25,11	28,85
96	23,74	27,15

Na podstawie zestawienia zawartego w Tabeli 1 można zauważyć, że wraz z wydłużaniem czasem trwania procesu immobilizacji do 24 godz., rośnie skuteczność unieruchamianego enzymu na materiale. Dłuższy czas prowadzenia immobilizacji, tj. 72 i 96 godzin nie powoduje wzrostu ilości zaadsorbowanego białka na powierzchni nośnika. Przyczyną tego jest najprawdopodobniej wymywanie enzymu z powierzchni materiału podczas dłuższego czasu trwania procesu [8, 9].

W niniejszej pracy zaprezentowano część rezultatów z szerokiego wachlarza zrealizowanych badań związanych z otrzymywaniem innowacyjnego materiału hybrydowego magnetyt/lignina/polidopamina. Owa hybryda plasuje się w grupie nowatorskich materiałów, o szerokim spektrum użytkowym. Ze względu na relatywnie wysoką stabilność elektrokinetyczną, jest atrakcyjnym materiałem do budowy elektrod, a także jako nośnik w procesie immobilizacji enzymów. Ponadto stanowi funkcjonalny sorbent typu *low-cost* do sorpcji jonów metali szkodliwych oraz toksycznych związków organicznych, ze względu na silne właściwości adsorpcyjne pochodzące od polidopaminy. Obecnie nadal są prowadzone badania poświęcone innym, zaawansowanym aspektom jego zastosowania.

Praca została sfinansowana i przygotowana w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DSPB/0706/2017.

Literatura:

[1] M. Nanko M (2009) *Definitions and categories of hybrid materials*, AZojomo 6:2240-2246.
[2] D. D. L. Chung (2011) *Composite materials*, w Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, New Jork.
[3] M. Sakeye, J. Smatt (2012) *Comparison of Different Amino-Functionalization Procedures on a Selection of Metal Oxide Microparticles: Degree of Modification and Hydrolytic Stability*, Langmuir 28:16941-16950
[4] Ł. Klapiszewski, M. Nowacka, G. Milczarek, T. Jesionowski (2013) *Physicochemical and electrokinetic properties of silica/lignin biocomposites*, Carbohydrate Polymers 94:345-355
[5] T. Jesionowski, J. Zdarta, B. Krajewska (2014) *Enzyme immobilization by adsorption: a review*, Adsorption 20:801-822
[6] T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, G. Milczarek (2014) *Structural and electrochemical properties of multifunctional silica/lignin materials*, Materials Chemistry and Physics 147:1049-1057
[7] M. Williams, C. Pineda-Vargas, E. Khataibe, B. Bladergroen, Nechaev, V. Linkov (2008) *Preparation and characterization of multilayer mesoporous gamma-alumina membrane obtained via sol-gel using new precursors*, Applied Surface Science 254:792-798
[8] A. Jędrzak, T. Rębiś, Ł. Klapiszewski, J. Zdarta, G. Milczarek, T. Jesionowski (2018), *Carbon paste electrode based on functional GOx/silica-lignin system to prepare an amperometric glucose biosensor*, Sensors and Actuators B: Chemical 256:176-185
[9] J. Zdarta, Ł. Klapiszewski, A. Jędrzak, M. Nowicki, D. Moszyński, T. Jesionowski (2017) *Lipase B from Candida antarctica immobilized on a silica-lignin matrix as a stable and reusable biocatalytic system*, Catalysts 7:14-35

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

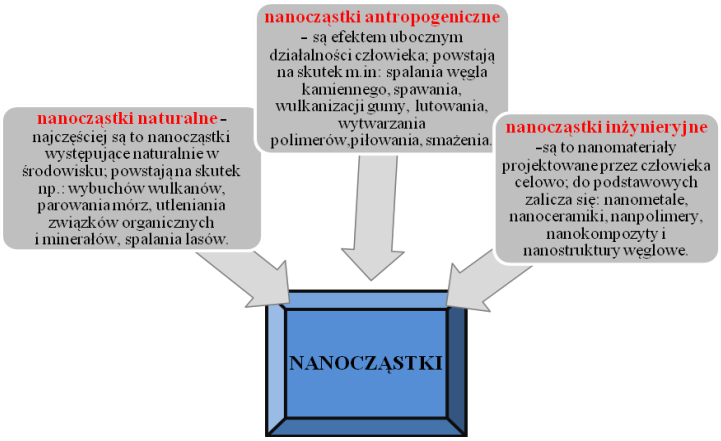
SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA FUNKCJONALIZOWANYCH NANOCZĄSTEK ZŁOTA I ICH FUNKCJE BIOLOGICZNE

Katarzyna Kempka, Agnieszka Mirończyk, Anna Timoszyk

Katedra Biotechnologii, Wydział Nauk Biologicznych, Uniwersytet Zielonogórski
ul. Szafrana 1. 65-516 Zielona Góra
** e-mail: katarzyna.kempka@o2.pl*

Abstrakt: W ostatnich latach zaobserwowano szybki rozwój nanotechnologii, nowej dziedziny nauki, która zajmuje się materiałami o wielkości nie większej niż jedna bilionowa metra. Nanocząstki (NPs) wykazują wiele unikalnych właściwości, które można wykorzystać w różnych obszarach nauki. Należą do nich, m.in., medycyna, kosmetologia, farmacja, czy ochrona roślin. Oprócz tego, że same NPs posiadają specyficzne właściwości, to funkcjonalizując je można nadać im nowe, pożądane cechy. Funcjonalizacja to proces, podczas, którego do powierzchni nanocząstek zostają przyłączane nowe cząsteczki. Nanocząstki złota (GNPs) interesowały ludzi od bardzo dawna. Obecnie, stosowane są, m.in., podczas badań diagnostycznych przy leczeniu chorób nowotworowych. W prezentowanej pracy omówiono syntezę GNPs i ich funkcjonalizację kofeiną i citroseptem. Własności otrzymanych GNPs badano przy pomocy spektroskopii UV-vis oraz dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Podjęto również próbę określenia funkcji biologicznej otrzymanych GNPs. Eksperyment polegał na badaniu wpływu funcjonalizowanych GNPs na parametry przyżyciowe mszyc różnych gatunków (mszycy brzoskwiniowej *Myzus persicae* (Sulz.), mszycy grochowej *Acyrthosiphon pisum* (Harris) oraz mszycy czeremchowo-zbożowej *Rhopalosiphum padi* (L.)) oraz dwóch szczepów bakterii (Gram-dodataniej *Staphylococcus aureus* i Gram-ujemnej *Echerichia coli*).

Nanotechnologia jest nową dziedziną nauki, która zajmuje się poszukiwaniem i tworzeniem nowych materiałów o wielkości nie większej niż 10^9 metra [1]. Jednym z głównych powodów dużego zainteresowania nanocząstkami (NPs) jest ich mały rozmiar oraz duży współczynnik powierzchni do objętości. Własność ta, umożliwia bardziej efektywne oddziaływanie z innymi cząstkami, w tym, aktywnymi biologicznie. Różne techniki i parametry syntezy mogą wpływać na kształt, rozmiar, skład oraz strukturę otrzymywanych nanomateriałów [1]. Istnieje wiele rodzajów NPs oraz sposobów ich klasyfikacji. Najczęściej, NPs, dzieli się ze względu na ich pochodzenie (Rys. 1.).



Rysunek 1. Podział nanocząstek ze względu na pochodzenie

Pierwsze wzmianki o stosowaniu nanozłota pochodzą z czasów starożytnych, gdzie wykorzystywano je do barwienia szkła i ceramiki [2]. Obecnie, nanocząstki złota (GNPs) są cenione ze względu na unikalne własności optyczne, katalityczne oraz elektryczne. Stosowane są np. jako immunosensory

elektrochemiczne w badaniach diagnostycznych, m.in. chorób nowotworowych [3,4]. Warunki fizykochemiczne syntezy GNPs muszą być dobrane tak, aby zapewniły możliwość kontroli ich kształtu i rozmiaru, ponieważ te dwa parametry mają największy wpływ na własności optyczne i funkcje biologiczne GNPs [5].

Funkcjonalizacja GNPs polega na nadaniu im konkretnych nowych własności, funkcji, w tym, również biologicznych. Jest to proces, podczas którego, do powierzchni GNPs zostają przyłączone nowe cząsteczki, np.: polimery, peptydy, enzymy i ligandy, w charakterze otaczającego je płaszcza [5]. W badaniach zastosowano GNPs funkcjonalizowane citroseptem (GNPs-citro) i kofeiną (GNPs–kof). Synteza funkcjonalizowanych GNPs była przeprowadzona w temperaturze pokojowej, a w przypadku GNPs–kof redukcja roztworu $HAuCl_4$ zachodziła tylko w pH = 10. Synteza trwała w przypadku GNPs–citro 5 min, a w przypadku GNPs–kof, 12 h. Następnie, roztwory koloidalne funkcjonalizowanych GNPs przechowywano w lodówce do dalszych badań. W Tabeli 1. przedstawiono podstawowe parametry charakteryzujące otrzymane GNPs. Rozmiar i stabilność układu były badane metodą DLS (Dynamic Light Scattering), natomiast kształt wyznaczono na podstawie widm absorpcyjnych (spektroskopia UV-vis).

Tabela 1. Charakterystyka GNPs–citro i GNPs–kof.

Rodzaj GNPs	Stężenie substancji redukującej [%]	Średni rozmiar [nm]	Kształt GNPs	Stabilność układu [miesiące]
GNPs-citro	0,5	90	sfery	3
GNPs-kof	1	30	sfery	7

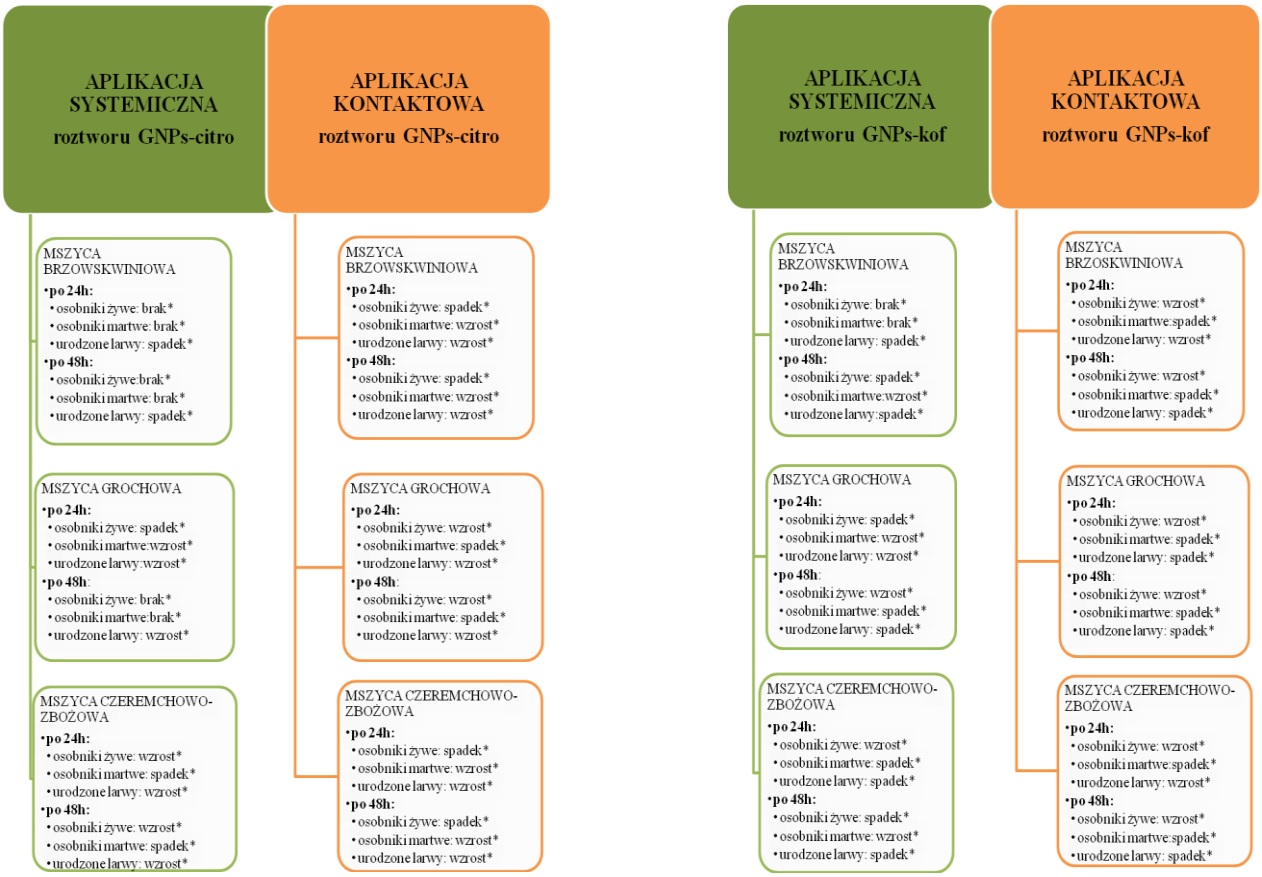
Obecnie stosowane środki ochrony roślin (pestycydy) bywają niekorzystne dla środowiska oraz mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka, dlatego, poszukuje się związków skutecznych, tj. wykazujących istotny wpływ na śmiertelność np. mszyc, ale jednocześnie bezpiecznych dla środowiska [6]. Wykorzystanie GNPs w ochronie roślin daje interesujące wyniki dotyczące śmiertelności mszyc. Zarówno substancje redukujące jony złota do złota metalicznego, GNPs, jak i funkcjonalizowane GNPs, mogą stać się przełomowym krokiem w kierunku poszukiwania nowych środków ochrony roślin [6,7].

Sprawdzono jaki wpływ miały funkcjonalizowane GNPs na dwa szczepy bakterii: Gram-dodatniej *Staphylococcus aureus* i Gram-ujemnej *Echerichia coli*. Wielkość otrzymanych stref wpływu była różna w zależności od rodzaju GNPs i szczepu bakterii. W przypadku tego rodzaju badań wynik końcowy jest uzależniony w dużej mierze od szczepu bakterii oraz stężenia GNPs [8]. W Tabeli 2. przedstawiono wpływ otrzymanych GNPs na bakterie.

Tabela 2. Wpływ GNPs–citro i GNPs–kof na szczepy bakterii *S. aureus* i *E. coli*.

Staphylococcus aureus		***Echerichia coli***	
GNPs-citro	**GNPs-kof**	**GNPs-citro**	**GNPs-kof**
-	-	+	-
'-' nie zaobserwowano strefy wpływu, '+' zaobserwowano strefę wpływu			

Przeprowadzono, również eksperyment dotyczący przebadania parametrów przyżyciowych trzech gatunków mszyc: mszycy brzoskwiniowej *Myzus persicae* (Sulz.), mszycy grochowej *Acyrthosiphon pisum* (Harris) oraz mszycy czeremchowo-zbożowej *Rhopalosiphum padi* (L.). Główną intencją było sprawdzenie bezpośredniego wpływu GNPs–citro i GNPs-kof na śmiertelność, przeżywalność oraz płodność mszyc po upływie 24 i 48 godzin. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 2.4



Rysunek 2. Wpływ GNPs - citro i GNPs-kof na śmiertelność, przeżywalność i płodność mszyc. (*) różnica w liczbie osobników w odniesieniu do kontroli.

Literatura:

[1] N. Pantidos, L. Horsfall (2014) *Biological synthesis of metallic nanoparticles by bacteria, fungi and plants*, Nanomedicine & Nanotechnology vol.5, issue: 5.

[2] M. Pattanayak, P.L Nayak (2014) *Green synthesis of gold nanoparticles using Solanus lycopersicum (tomato) aqueous extract*, World Journal of Nano Science & Technology 3(2):74-80

[3] P.C. Chen, S.C. Mwakwari, A.K. Oyelere (2008) *Gold nanoparticles: from nanomedicine to nanosensing*, Nanotechnology, Science and Aplications 1:45-66

[4] Y. Zhuo, R. Yuan, Y. Chai, D. Tang, Y. Zhang, N. Wang, X. Li, Q. Zhu (2005) *A reagentless amperometric immunosensor based on gold nanoparticles/thionine/Nafion-membrane-modified gold electrode for determination of α-1-fetoprotein*, Electrochemistry Communications 7(4):355-360

[5] S. Guo, E. Wang (2007) *Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles*, Analytica Chimica Acta 598:181-192

[6] A.Y. Ghidan, T.M. Al-Antary, N.M. Salem, A.M. Awwad (2017) *Facile green synthetic route to the zinc oxide (ZnONPs) nanoparticles: effect on green peach aphid and antibacterial activity*, Journal of Agricultural Science 9(2):131-138

[7] A. Bhattacharyya, A. Bhaumik, R.P. Usha, S. Mandal, T.T. Epidi (2010), *Nano-particles – a recent approach to insect pest control*, African Journal of Biotechnology 9(24):3489-3493

[8] A. Timoszyk, J. Niedbach, P. Śliżewska, A. Mirończyk, J.J. Kozioł (2017) *Eco-friendly and temperature dependent biosynthesis of gold nanoparticles using the bacterium Pseudomonas aeruginosa: characterization and antibacterial activity*, Journal of Nano Research 48:114-124

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA CIEKŁOKRYSTALICZNEJ KOMPOZYCJI EPOKSYDOWEJ WZMOCNIONEJ NANONAPEŁNIACZEM WĘGLOWYM

Maciej Kisiel*, Beata Mossety-Leszczak

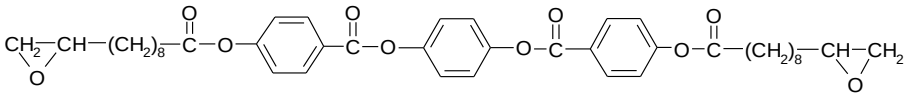
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, Wydział Chemiczny,
Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
** e-mail: mkisiel@prz.edu.pl*

Abstrakt: Przeprowadzono syntezę i opisano sposób przygotowania próbek kompozycji, w których matrycę stanowiła ciekłokrystaliczna żywica epoksydowa MU22, utwardzona diaminą aromatyczną DDM, bez i z dodatkiem nanonapełniacza węglowego. Proces utwardzania kompozycji prowadzono w obecności pola magnetycznego, a także bez jego udziału. Ponadto, za pomocą analiz DSC, DMA oraz rentgenograficznych WAXS i SAXS, przebadano wpływ zastosowanego nanonapełniacza SV1 i, orientującego ciekły kryształ, pola magnetycznego na morfologię i właściwości termomechaniczne otrzymanych materiałów. Ustalono, że utwardzanie kompozycji MU22/DDM i MU22/DDM/SV1 w polu magnetycznym wpływa na wzrost modułu zachowawczego, natomiast obecność napełniacza powoduje obniżenie tego modułu oraz podwyższenie temperatury zeszklenia w porównaniu do czystej matrycy. Powstałą po utwardzaniu fazę ciekłokrystaliczną zidentyfikowano jako smektyk C.

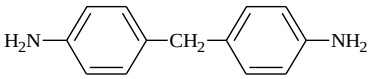
Substancje ciekłokrystaliczne wyróżniają się nietypowymi właściwościami. Oprócz właściwości ciał stałych posiadają również właściwości cieczy. Cechuje je m.in.: bardzo dobra płynność, zdolność do tworzenia kropel, co jest typowe dla cieczy oraz anizotropia optyczna, która charakteryzuje kryształy. To nietypowe połączenie cech kryształu, jak i cieczy sprawia, że są to związki o budowie pośredniej między nimi [1].

Ze względu na różnoraką strukturę położenia grup mezogenicznych i różne właściwości fizyczne, ciekłe kryształy dzieli się na trzy grupy: nematyczne, smektyczne oraz cholesterolowe. Faza nematyczna charakteryzuje się uporządkowaniem cząsteczek lub też mezogenów (sztywnych fragmentów łańcucha) w kierunku ich pionowej osi. Środki ciężkości mezogenów ułożone są chaotycznie w różnych kierunkach, a same mezogeny w przybliżeniu równolegle względem siebie. Mezofazę smektyczną charakteryzuje warstwowe rozmieszczenie cząstek. Cząsteczki oprócz tego, że zorientowane są wzdłuż osi wyróżnionej to dodatkowo ułożone są pod pewnym kątem, bądź też równolegle do warstwy. Faza cholesterolowa, określana też jako nematyczna mezofaza chiralna układająca się na kształt helisy, różni się od wyżej omawianych mezofaz tym, że oprócz występowania sztywnych struktur w cząsteczce znajdują się również centra chiralne.

W trakcie badań zsyntetyzowano ciekłokrystaliczną żywicę epoksydową MU22 [2], którą utwardzano przy użyciu aminy aromatycznej DDM. Kompozycje wzbogacano dodatkowo o węglowy nanonapełniacz SV1 o strukturze antracytu. Proces sieciowania prowadzono w ściśle określonych warunkach, pozwalających na optymalne wykorzystanie orientującego mezogeny pola magnetycznego oraz uzyskanie pełnego przereagowania grup funkcyjnych. Warunki te zostały ustalone w trakcie wcześniejszych badań [3].



epoksydowa żywica ciekłokrystaliczna MU22
Kr₁ 78°C **Kr₂** 138°C **N** 189°C **I**

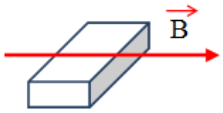
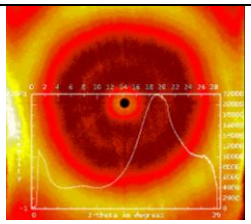
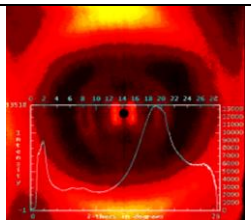
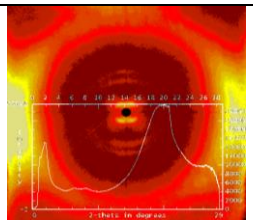
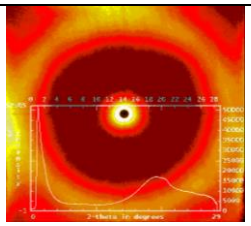
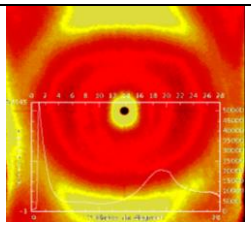
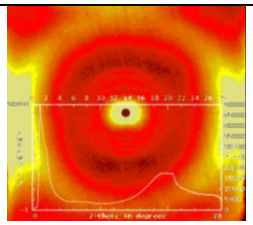


utwardzacz DDM
Kr 90°C **I**

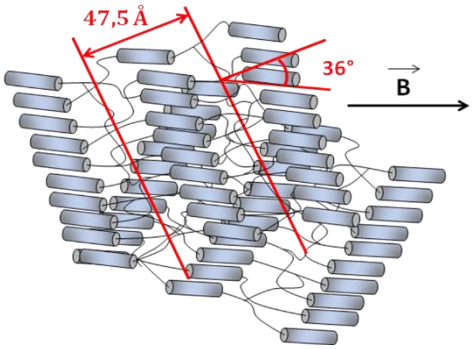
Rysunek 1. Składniki kompozycji MU22/DDM i ich charakterystyka termiczna

Otrzymane wyniki pozwoliły określić zarówno wpływ pola magnetycznego, jak i użytego nanonapełniacza na właściwości utwardzonej ciekłokrystalicznej kompozycji.
Na podstawie analiz rentgenograficznych stwierdzono, że obecność pola magnetycznego powoduje porządkowanie się grup mezogenicznych w kierunku linii działającego pola magnetycznego. Ułożenie tych grup blokuje reakcja sieciowania, co wpływa na właściwości termomechaniczne i może działać jako samowzmocnienie materiału.

Tabela 1. Wpływ pola magnetycznego na ciekłokrystaliczne uporządkowanie utwardzonych próbek

			
MU22/DDM			
MU22/DDM/SV1			

Rentgenogramy WAXS i SAXS omawianych próbek to układ rozmieszczonych symetrycznie sygnałów dyfrakcyjnych w postaci łuków, położonych przy różnych kątach rozpraszania 2Θ: 1,85° i 18,96°. Rozmieszczenie oraz ułożenie zarejestrowanych sygnałów pozwoliło na zidentyfikowanie uporządkowanej struktury i stwierdzenie, że sztywne grupy mezogeniczne ulegają porządkowaniu, przez zastosowanie jednorodnego pola magnetycznego zgodnie z kierunkiem jego działania. W ten sposób, na podstawie położenia sygnałów dyfrakcyjnych, w badanych kompozycjach (MU22/DDM oraz MU22/DDM/SV1) utwardzanych w polu magnetycznym, rozpoznano warstwową skośną fazę smektyczną typu C (SmC), tworzoną przez sztywne, wydłużone cząsteczki mezogenicznego diepoksydu (MU22). Ponadto, określono wysokość warstwy (ok. 47,5Å), która w przybliżeniu równa jest długości molekuły MU22, jak również kąt nachylenia mezogenów (ok. 36°) względem kierunku prostopadłego do tworzącej, ograniczającej warstwy. Zidentyfikowany smektyk C oraz omówione wyżej wielkości, przedstawiono na Rys. 2.



Rysunek 2. Parametry otrzymanej fazy smektycznej C (SmC)

Wykonane analizy DSC oraz DMA pozwoliły na ustalenie wpływu nanonapełniacza SV1 na właściwości termomechaniczne usieciowanej kompozycji. Potwierdzono jednocześnie tezę, że orientacja mezogenów w polu magnetycznym działa samowzmacniająco (Tab. 2-3)

Tabela 2. Wyznaczone wartości modułu zachowawczego oraz temperatur zeszklenia dla kompozycji MU22/DDM

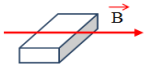
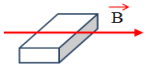
	Tg [DSC] (°C)	Tg [DMA-tgδ] (°C)	Tg [DMA-Onset] (°C)	M' w 25°C (MPa)
	83,2	100,0	76,7	682,8
	82,9	95,0	75,5	1024,9
	83,1	96,0	75,9	1185,3

Tabela 3. Wyznaczone wartości modułu zachowawczego oraz temperatur zeszklenia dla kompozycji MU22/DDM/SV1

	Tg [DSC] (°C)	Tg [DMA-tgδ] (°C)	Tg [DMA-Onset] (°C)	M' w 25°C (MPa)
	84,0	100,2	78,2	482,8
	84,9	103,9	80,2	793,5
	84,8	106,4	80,2	872,8

Analiza właściwości termomechanicznych dostarczyła informacji o wpływie nanonapełniacza SV1 na właściwości badanych próbek. Odznacza się wyraźny jego wpływ na podwyższenie temperatury zeszklenia utwardzonej kompozycji, widoczny szczególnie w przypadku analiz DMA. Widoczny jest niestety negatywny wpływ dodatku SV1 na wartość modułu zachowawczego M', co można tłumaczyć jego złym kontaktem z matrycą. Aby wyeliminować tę wadę należałoby prawdopodobnie przeprowadzić utlenianie nanonapełniacza przed wprowadzeniem go do kompozycji, co planuje się wykonać w przyszłości.

Literatura:

[1] W. Przygocki, A. Włochowicz (2006) *Uporządkowanie makrocząsteczek w polimerach i włóknach*, WNT, Warszawa

[2] H. Galina, B. Mossety-Leszczak, M. Włodarska, U. Szeluga, H. Maciejewski (2007) *Liquid-crystalline epoxy resins*, Journal of Applied Polymer Science 105:224-228

[3] B. Mossety-Leszczak, B. Strachota, A. Strachota, M. Steinhart, M. Šlouf (2015) *The orientation-enhancing effect of diphenyl aluminium phosphate nanorods in a liquid-crystalline epoxy matrix ordered by magnetic field*, European Polymer Journal 72:238-255.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

WYKORZYSTANIE METOD SONOCHEMICZNEJ I HYDROTERMALNEJ W PREPARATYCE ZAAWANSOWANYCH MATERIAŁÓW HYBRYDOWYCH ZnO-LIGNINA

Tadeusz Szalaty, Łukasz Klapiszewski*, Adam Kubiak, Teofil Jesionowski

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl*

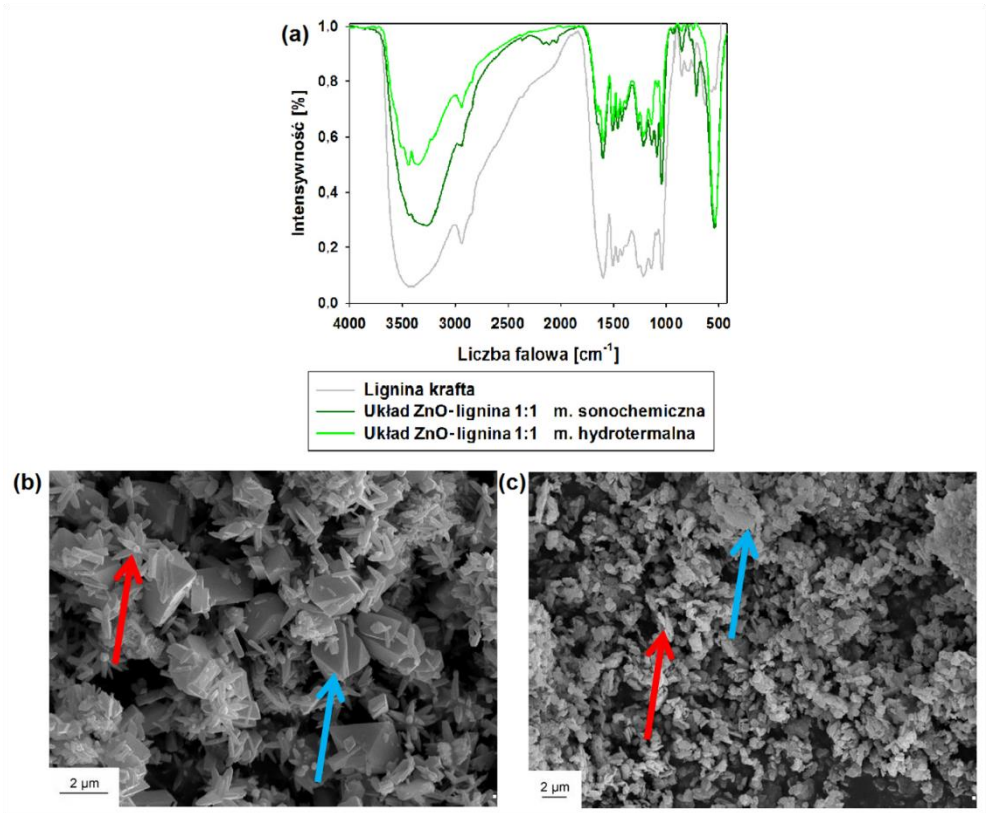
Abstrakt: Tlenek cynku stosowany jest powszechnie w wielu dziedzinach życia codziennego. Aktualnym kierunkiem prowadzonych badań jest wykorzystanie tego związku nieorganicznego w funkcjonalnych układach hybrydowych. Łącząc go z odpadową ligniną można zsyntetyzować tani i przyjazny środowisku naturalnemu materiał. Powinowactwo obu prekursorów można polepszyć przeprowadzając wstępną aktywację ligniny z zastosowaniem cieczy jonowych. Taka modyfikacja może spowodować zwiększenie ilości grup karbonylowych, które będą oddziaływały z powierzchnią tlenku. Ze względu na swój charakter finalny układ hybrydowy ZnO-lignina może potencjalnie zostać zastosowany jako materiał elektrodowy lub bakteriobójczy.

Użyteczne właściwości tlenku cynku znane są ludzkości już od czasów starożytnych. Związek ten ma cechy, które hamują rozwój bakterii [1]. Dzięki temu stosowany jest w medycynie jako dodatek do substancji leczniczych oraz w przemyśle tekstylnym [2,3]. Ponadto posiada właściwości fotokatalityczne, które promują zastosowanie go w kremach chroniących przed szkodliwym działaniem promieniowania UV na skórę [2,3]. Prowadzone są nadal liczne badania nad zastosowaniem omawianego tlenku w elektrochemii, katalizie oraz fotokatalizie [2,3]. Co więcej podejmowane są próby połączenia go w nowatorskie układy hybrydowe charakteryzujące się specyficznymi właściwościami [4]. W szczególności duże nadzieje wiązane są z preparatyką relatywnie tanich układów, wykorzystujących produkty uboczne procesów technologicznych. Sztandarowym przykładem takiego produktu jest lignina, powstająca w dużych ilościach towarzyszących produkcji mas celulozowych i papieru [5]. Biopolimer ten odznacza się rozbudowaną strukturą, bogatą w ugrupowania hydroksylowe, karboksylowe oraz karbonylowe [5]. Szczególnie te ostanie pełnią strategiczną rolę w otrzymywaniu materiałów hybrydowych oraz materiałów elektrodowych [6,7]. Omawiana grupa funkcyjna może reagować z grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni tlenków nieorganicznych np. krzemionki [6]. Dzięki temu utworzyć można silne wiązanie warunkujące efektywność przeprowadzonej preparatyki układu hybrydowego [6]. Ponadto grupy karbonylowe odgrywają znaczącą rolę w transporcie elektronów i protonów w materiałach elektrodowych [7]. Z tego powodu istotnym wydaje się przeprowadzenie efektywnej metody wzbogacenia zawartości tych ugrupowań w strukturze biopolimeru. Selektywne utlenienie grup hydroksylowych w kierunku otrzymania fragmentów chinonowych osiągnąć można dzięki zastosowaniu m. in. cieczy jonowych. Związki te mają unikalne właściwości, którymi można operować już na poziomie ich syntezy [8]. Z powodzeniem można je zastosować w różnego rodzaju reakcjach, gdzie pełnią rolę katalizatora lub rozpuszczalnika [8,9]. Także stosowane są w produkcji ogniw paliwowych, środkach ochrony roślin czy w procesie roztwarzania biomasy [8-10]. Te organiczne sole charakteryzuje brak lub niska lotność, co między innymi pozwala zakwalifikować je jako tzw. „zielone związki". W toku przeprowadzonych badań wykorzystano wybrane ciecze jonowe w roli efektywnych aktywatorów ligniny, którą następnie połączono z syntezowanym tlenkiem cynku. Założoną

syntezę układu hybrydowego ZnO-lignina wykonano dwiema metodami: sonochemiczną oraz hydrotermalną.

Preparatykę układów ZnO-lignina rozpoczęto od przeprowadzenia wstępnej aktywacji ligniny Krafta (Sigma-Aldrich) w wybranych cieczach jonowych. W tym celu wykorzystano protonową ciecz jonową - wodorosiarczan(VI) trietylowodoroamoniowy $[Et_3NH][HSO_4]$ (zsyntetyzowany zgodnie z [11]) oraz metanosulfonian 1-butylo-3-metyloimizadoliowy $[C_4C_1IM][MeSO_3]$ (Sigma-Aldrich). Proces realizowano w reaktorze EasyMax® 102, firmy Mettler Toledo, umieszczając ligninę w odpowiedniej ilości cieczy jonowej. Po upływie godzinnego mieszania (400 obr/min), dodano 0,01 M roztwór kwasu chlorowodorowego w celu wyodrębnienia ligniny z cieczy jonowej. Otrzymany biopolimer wysuszono i poddano wnikliwej analizie fizykochemicznej. Scharakteryzowaną ligninę w drugim kroku wykorzystano w syntezie sonochemicznej oraz hydrotermalnej materiału hybrydowego ZnO-lignina. Metoda sonochemiczna polegała na umieszczeniu w reaktorze roztworów wodorotlenku sodu, uwodnionego octanu oraz określonej ilości ligniny. Następnie reaktor umieszczono w łaźni ultradźwiękowej na 1 h w temperaturze 60 °C. Po upływie zadanego czasu roztwór przesączono i wysuszono. Natomiast preparatykę hydrotermalną odróżniała obróbka reagentów w temperaturze 160 °C przez 24 h. Finalny produkt również przefiltrowano i wysuszono.

Efektywność połączenia prekursorów potwierdzono na podstawie analizy FTIR, której rezultat przedstawiono na rysunku 1a. Na widmach zarejestrowano wszystkie pasma charakterystyczne dla ligniny, począwszy od sygnału przypisanego grupie hydroksylowej, drganiom rozciągającym wiązania C-H, po pasmo grupy karbonylowej oraz obszar potwierdzający obecność pierścieni aromatycznych. Natomiast w przypadku tlenku cynku wyróżnić należy silne pasmo Zn-O przy około 600 cm^{-1}. Ponadto na powierzchni tlenku cynku wyróżnić można grupy hydroksylowe, które oddziaływają z grupami karbonylowymi ligniny w materiale hybrydowym. W wyniku czego spada intensywność pasma ugrupowania C=O, co potwierdza efektywność przeprowadzonej syntezy układu.



Rysunek 1. (a) Widma FTIR dla ligniny Krafta oraz układów hybrydowych ZnO-lignina otrzymanych metodami sonochemiczną oraz hydrotermalną; zdjęcia SEM układu otrzymanego (b) metodą sonochemiczną oraz (c) hydrotermalną

Dla wybranych próbek wykonano również zdjęcia SEM, po analizie których można wnioskować, że produkt otrzymany metodą hydrotermalną charakteryzuje się mniejszym rozmiarem cząstek niż odpowiadający mu materiał pozyskany z wykorzystaniem łaźni ultradźwiękowej. Cechą wspólną dla obojga materiałów jest nieregularny kształt cząstek, które łączą się ze sobą tworząc agregaty i aglomeraty. Na obrazach można wyróżnić igiełkowate struktury odpowiadające otrzymanemu tlenkowi cynku (czerwona strzałka), natomiast elementy znacznie większe i nieregularne dowodzą obecności biopolimeru (niebieska strzałka) w materiale ZnO-lignina.

Zaproponowane metody syntezy układu hybrydowego ZnO-lignina zrealizowano z zadawalającym rezultatem. Wcześniejsza aktywacja ligniny z zastosowaniem cieczy jonowych umożliwiła na efektywne połączenie jej z tlenkiem cynku. Wniosek ten potwierdza przeprowadzona analiza FTIR, gdzie zaobserwować można pasma charakterystyczne dla obojga prekursorów. Ponadto na podstawie przeprowadzonych badań wnioskowano, że układy charakteryzują się relatywnie małym rozmiarem cząstek, które mają tendencję do agregacji i aglomeracji.

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2016-2019 nr projektu IP2015 032574 (Iuventus Plus).

Literatura:

[1] G. Buxbaum (1998) *Industrial Inorganic Pigments*, Wiley VCH, Weinheim

[2] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski (2014) *Zinc oxide - from synthesis to application: A review*, Materials 7: 2833-2881

[3] A. Moezzi, A.M. McDonagh, M.B. Cortie (2012) *Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications*, Chemical Engineering Journal 185-186: 1-22

[4] E.R. Ezeigwe, M.T.T. Tan, P.S. Khiew, C.W. Siong (2015) *One-step synthesis of graphene/ZnO nanocomposites for electrochemical capacitors*, Ceramics International 41: 715-724

[5] F.G. Calvo-Flores, J.A. Dobado (2010) *Lignin as renewable raw material*, ChemSusChem 3: 1227-1235

[6] T. Jesionowski, M. Wysokowski, Ł. Klapiszewski (2017) *Zaawansowane materiały hybrydowe: teraźniejszość i przyszłość,* Przemysł Chemiczny 96(1): 133-138

[7] G. Milczarek, O. Inganas (2012) *Renewable cathode materials from biopolymer/conjugated polymer interpenetrating networks,* Science 335: 1468-1471

[8] J. Pernak, T. Rzemieniecki, K. Materna (2016) *Ionic liquids „in a nutshell" (history, properties and development)*, Chemik 9: 471-480

[9] N.V. Plechkova, K.R. Seddon (2008) *Applications of ionic liquids in the chemical industry*, Chemical Society Reviews 37: 123-150

[10] R. Prado, X. Erdocia, G.F. De Gregorio, J. Labidi, T. Welton (2016) *Willow lignin oxidation and depolymerization under low cost ionic liquid*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 4: 5277-5288

[11] R. Prado, A. Brandt, X. Erdocia, J. Hallet, T. Welton, J. Labidic (2015) *Lignin oxidation and depolymerisation in ionic liquids,* Green Chemistry 18: 834-841

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

IMMOBILIZACJA LIPAZY METODĄ *IN SITU* Z JEDNOCZESNYM WYTWORZENIEM NOŚNIKA KRZEMIONKOWEGO

Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska*, Teofil Jesionowski

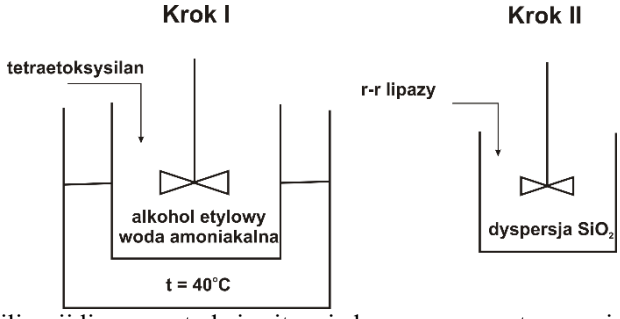
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: agnieszka.kolodziejczak-radzimska@put.poznan.pl*

Abstrakt: Podczas badań zaproponowano metodę immobilizacji lipazy opartą na procesie enkapsulacji. Lipaza z *Candida rugosa* została wprowadzona metodą *in situ*, czyli w trakcie procesu otrzymywania krzemionki zmodyfikowaną metodą Stöbera. Podczas badań scharakteryzowano grupy funkcyjne, stabilność termiczną oraz określono zawartość węgla i azotu w uzyskanych produktach. W celu potwierdzenia efektywności przeprowadzonego procesu immobilizacji wyznaczono aktywność enzymatyczną otrzymanych katalizatorów w reakcji hydrolizy palmitynianu *p*-nitofenylu do *p*-nitofenolu. Określono również wpływ pH, temperatury, czasu magazynowania oraz krotności użycia immobilizowanej lipazy na jej aktywność katalityczną.

Krzemionka charakteryzuje się specyficznymi właściwościami (m.in. dobrze rozwinięta struktura porowata, stabilność chemiczna oraz termiczna), dzięki którym wykorzystywana jest w wielu dziedzinach nauki. Do otrzymania tego produktu wykorzystać można różnorodne techniki, m.in. proces strącania, metoda emulsyjna oraz zol-żel, proces hydrotermalny i wiele innych [1-3]. Krzemionka może być również z powodzeniem stosowana w immobilizacji enzymów, dzięki dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej oraz zawartości reaktywnych grup na swojej powierzchni. Techniki stosowane do unieruchomienia enzymów na podłożach stałych oparte są na oddziaływaniach fizycznych i chemicznych, umożliwiają regenerację enzymu i ograniczają dezaktywację nośnika [4,5]. Immobilizację enzymów można prowadzić m.in. na drodze adsorpcji, za pomocą wiązań kowalencyjnych, enkapsulacji oraz sieciowania [6].

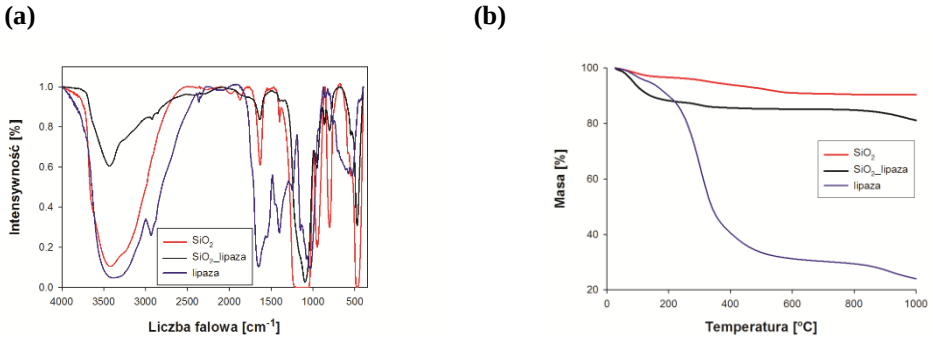
Lipaza jest jednym z najpopularniejszych enzymów o istotnym znaczeniu fizjologicznym oraz znacznym potencjale przemysłowym. Lipazy są grupą enzymów należących do hydrolaz. Związki te charakteryzują się możliwością odwracalnego i nieodwracalnego rozkładania wiązań chemicznych (np. peptydowych, estrowych, amidowych, glikozydowych) przy udziale cząsteczki wody. W przyrodzie występują m.in. w nasionach i organach wielu roślin, w niektórych mikroorganizmach, a także w organach ludzi i zwierząt (trzustka, wątroba, żołądek, jelita) [7,8].

Proces immobilizacji lipazy z *Candida rugosa* prowadzono metodą *in situ* z wykorzystaniem zmodyfikowanego procesu otrzymywania krzemionki Stöbera zgodnie z rys. 1.



Rysunek 1. Procesu immobilizacji lipazy metodą in situ z jednoczesnym wytworzeniem nośnika krzemionkowego

Otrzymane produkty przebadano za pomocą spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni. Analizę przeprowadzono korzystając z aparatu FTIR IFS 66v/S firmy Bruker. Uzyskano widma FTIR, które zaprezentowano na rys. 2a. Wyniki analizy spektroskopowej pozwoliły pośrednio potwierdzić skuteczność procesu immobilizacji. Wskazuje na to m.in. zmniejszenie intensywności pasma w zakresie 3100-3600 cm^{-1} odpowiedzialnego za silne drgania rozciągające grup –OH w próbce SiO_2_lipaza. Można również zaobserwować pasmo pochodzące od drgań rozciągających $–CH_2$ zarówno na widmie czystej lipazy jak i na widmie układu po immobilizacji. Przedstawione na rys. 2b krzywe termograwimetryczne (wyznaczone z użyciem aparatu Jupiter STA 449F3 firmy NETZCH) również pośrednio potwierdzają efektywność immobilizacji. Czysta krzemionka charakteryzuje się wysoką termostabilnością, w porównaniu do lipazy, która ulega prawie 80-proc. degradacji powyżej 400°C. Interpretując krzywe TG dla układu po immobilizacji zauważono mniejszą termostabilność w porównaniu z czystą SiO_2 oraz charakterystyczny ubytek masy powyżej 800°C, który jest również widoczny na krzywej TG czystej lipazy i odpowiada prawie całkowitej degradacji enzymu.



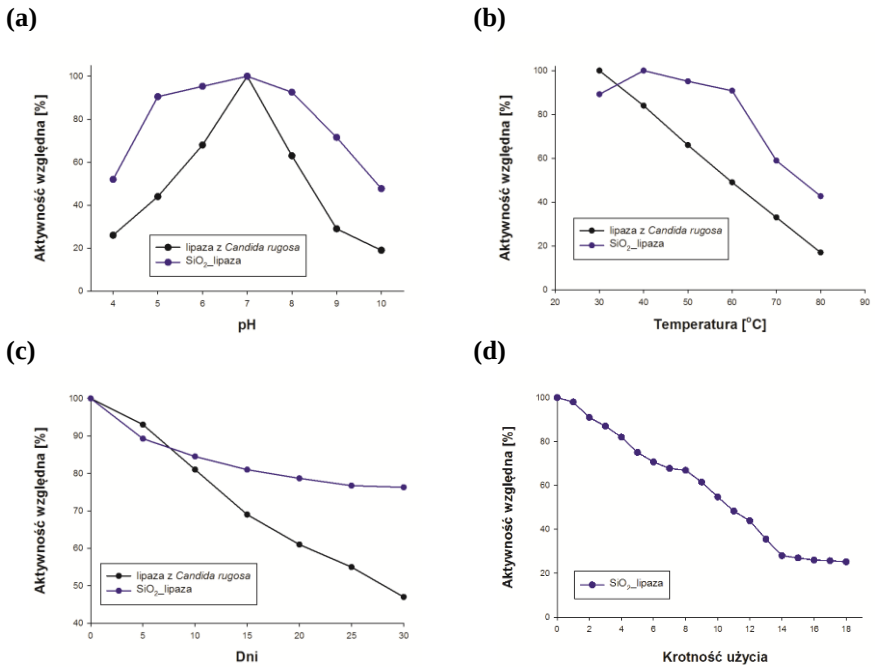
Rysunek 2. (a) Widma FTIR oraz (b) krzywe termograwimetryczne SiO_2, SiO_2_lipaza oraz lipazy

Rezultaty analizy elementarnej (aparat Vario El Cube firmy Elementar) pozwoliły określić zawartość azotu i węgla w uzyskanych produktach. Analizując dane zawarte w tabeli 1 dowiedziono, że dodatek lipazy do dyspersji SiO_2 powoduje wzrost zawartości zarówno azotu (0,124%) jak i węgla (0,571%) w produkcie po immobilizacji lipazy, w porównaniu do czystej krzemionki (N – 0,035%, C – 0,028%).

Tabela 1. Analiza elementarna otrzymanych produktów.

Nazwa próbki	**Analiza elementarna (%)**	
	N	**C**
SiO_2	0,035	0,028
SiO_2_lipaza	0,124	0,571
lipaza	2,861	18,46

W końcowym etapie badań określono wpływ takich parametrów jak: pH, temperatura, czas magazynowania oraz krotność użycia immobilizowanego enzymu na jego aktywność katalityczną. Aktywność wyznaczono w oparciu o reakcję hydrolizy palmitynianu *p*-nitofenylu do *p*-nitrofenolu. Na rys. 3 przedstawiono uzyskane zależności w odniesieniu do czystej lipazy z *Candida rugosa*. Interpretując uzyskane wyniki zaobserwowano, że optymalne warunki, w których czysta lipaza wykazuje maksymalną aktywność katalityczną to: pH=7 oraz T=30°C (rys. 3a i b). Natomiast układ po immobilizacji (SiO_2_lipaza) wykazuje aktywność względną powyżej 40% w całym analizowanym zakresie pH oraz temperatury. Interpretując rys. 3c można zauważyć, że po 20 dniach przechowywania układ katalityczny SiO_2_lipaza wykazuje większą aktywność enzymatyczną (powyżej 70%) w porównaniu do czystego enzymu (aktywność poniżej 60%). Dodatkowo rys. 3d prezentuje wpływ krotności użycia immobilizowanego enzymu na zmiany aktywności enzymatycznej. Stwierdzono, że po ok. 10 cyklach układ wykazuje aktywność na poziomie ok. 40%.



Rysunek 3. Wpływ (a) pH, (b) temperatury, (c) czasu magazynowania oraz (d) krotności użycia na aktywność enzymatyczną czystej lipazy i układu po immobilizacji (SiO_2_lipaza).

Podsumowując zaprezentowane wyniki, można stwierdzić że zaproponowany proces immobilizacji lipazy z *Candida rugosa* metodą *in situ* z jednoczesnym wytworzeniem nośnika krzemionkowego okazał się skutecznym sposobem unieruchomienia enzymu w dyspersji SiO_2. Potwierdzeniem tego są wysokie wartości aktywności enzymatycznej, powyżej 40% wyznaczonej w różnym zakresie pH i temperatury, a także po dłuższym czasie przechowywania (ok. 30 dni) oraz wielokrotności użycia takich układów.

Finansowanie: Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DSPB/0706/2017.

Literatura:

[1] T. Jesionowski, F. Ciesielczyk, A. Krysztafkiewicz (2010) *Influence of selected alkoxysilanes on dispersive properties and surface chemistry of spherical silica precipitated in emulsion media*, Material Chemistry and Physics 19:65-74.
[2] Ł. Klapiszewski, M. Królak, T. Jesionowski (2014) *Silica synthesis by the sol-gel method and its use in the preparation of multifunctional biocomposites*, Central European of Journal Chemistry 12:173-184.
[3] S. Vetrivel, C. T. Chen, H. M. Kao (2010) *The ultrafast sonochemical synthesis of mesoporous silica MCM-41*, New Journal of Chemistry 34:2109-2112.
[4] P. Zucca, E. Sanjust (2014) *Inorganic materials as supports for covalent enzyme immobilization: methods and mechanisms*, Molecules 19:14139-14194.
[5] K. Khaldi, S. Sam, A. Lounas, C. Yaddaden, N. E. Gabouze (2017) *Comparative investigation of two methods for Acetylcholinesterase enzyme immobilization on modified porous silicon*, Applied Surface Science 421:148-154.
[6] A. T. Lawal, S. B. Adeloju (2009) *Comparison of enzyme immobilisation methods for potentiometric phosphate biosensors*, Biosensors and Bioelectronics 25:406-410.
[7] M. Koutinas, C. Yiangou, N. M. Osorio, K. Ioannou, A. Canet, F. Valero, S. Ferrieira-Dias (2018) *Application of commercial and non-commercial immobilized lipases for biocatalytic production of ethyl lactate in organic solvents*, Bioresource Technology 247:496-503.
[8] W. Shuai, R. K. Das, M. Naghali, S. K. Brar, M. Verma (2017) *A review on the important aspects of lipase immobilization on nanomaterials*, Biotechnology and Applied Biochemistry 64:496-508.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

KOLOIDY SREBRA STABILIZOWANE HYDROLIZATAMI SKROBIOWYMI JAKO MODYFIKATORY ZAPRAW CEMENTOWYCH

Emilia Konowal[1]*, Marta Sybis[2], Anna Modrzejewska-Sikorska[1]

[1] *Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2] *Zakład Budownictwa i Konstrukcji Inżynierskich, Instytut Budownictwa i Geoinżynierii, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Piątkowska 94E, 60-649 Poznań*
** e-mail: emilia.konowal@put.poznan.pl*

Abstrakt: Przedmiotem niniejszych badań było zastosowanie komercyjnych hydrolizatów skrobiowych – dekstryn w procesie nowatorskiej syntezy nanometrycznego srebra z amoniakalnych kompleksów jonów srebra. Otrzymano stabilne koloidy srebra, których wielkość cząstek zależna była od typu użytej do syntezy dekstryny. Koloidy srebra zostały poddane analizie spektrofotometrycznej UV-vis. Określono również rozkład wielkości nanocząstek metodą nieinwazyjnego wstecznego rozproszenia światła oraz ich kształt za pomocą mikroskopii elektronowej (TEM). Uzyskane wyniki jasno wskazują na możliwość niskokosztowej produkcji dużych ilości nanocząstek srebra koloidalnego przy użyciu materiałów pochodzących ze źródeł odnawialnych. Otrzymane koloidy srebra można stosować do różnych celów, np. jako katalizator i środki o działaniu bakteriobójczym. Połączenie powyższych właściwości nanosrebra z właściwościami uplastyczniającymi dekstryn daje możliwość wytwarzania zapraw cementowych o zwiększonej urabialności i wytrzymałości na ściskanie, otrzymując jednocześnie materiał o podwyższonej odporności na niekorzystne działanie mikroorganizmów.

Koloidy srebra są jednymi z najpopularniejszych nanostruktur metali. Ze względu na ich właściwości antybakteryjne i przeciwgrzybiczne są obecnie bardzo często wykorzystywane w produkcji: opatrunków, antybiotyków, przeciwbakteryjnych tkanin, tworzyw sztucznych oraz kosmetyków. Trwają badania nad ich wykorzystaniem w wytwarzaniu ogniw słonecznych, układów mikroelektronicznych oraz tuszy. Tradycyjne metody otrzymywania nanostrukturalnego srebra są powoli wypierane przez przyjazną dla środowiska, tzw. "zieloną syntezę" [1]. Ostatnie dziesięciolecie przyniosło znaczący wzrost zainteresowania wytwarzaniem nanostruktur metali szlachetnych przy udziale bio-reduktorów jonów metali i/lub bio-stabilizatorów układów. W procesach biosyntezy nanosrebra wykorzystać można ekstrakty roślinne, jak np. z róży pomarszczonej [2], jarząbu [3], szkarłatka amerykańskiego, jaśminu żółtego, gorzknika kanadyjskiego i żywotnika zachodniego [4], cytryny [5], kolendry [6], róży chińskiej [7], drzewa figowego [8] czy lignosulfonianów [9, 10]. W literaturze jest też sporo doniesień odnośnie zastosowania polisacharydów do wytwarzania AgNPs, takich jak pochodne celulozy [11], chityny [12], czy skrobi, w tym skrobi rozpuszczalnej [13], glukoz [14] oraz dekstryn [15].

Plastyfikatory to domieszki uplastyczniające beton. Działają one na ziarno cementu w zaprawie zaczynowej, powodując zwiększenie płynności. Plastyfikatory umożliwiają redukcję ilości wody zarobowej o około 10-15% bez utraty konsystencji mieszaniny. Początkowo plastyfikatory wytwarzano z lignosulfonianów, produktów odpadowych w procesie przetwórstwa celulozy [16].

W literaturze ostatnich lat można znaleźć informacje na temat stosowania skrobi i jej pochodnych, jako składników modyfikatorów cementu. Sacharydy w mieszankach cementu działają jak reduktory wody, opóźniacze wiązania, środki zagęszczające i zwiększające lepkość [17]. Oddziaływania pomiędzy biopolimerem a komponentami cementu nie są jeszcze w pełni zrozumiane. Juenger i Jennings w swojej pracy [18] przedstawili, jak teoria opóźniaczy wiązania ewoluowała w ciągu ostatnich lat.

Ze względu na coraz to większe wymagania odnośnie stosowanych domieszek do betonów prowadzi się badania nad substancjami umożliwiającym, m.in. zabezpieczenie konstrukcji przed korozją spowodowaną

działalnością mikroorganizmów. Zarówno na zewnątrz, jak i wewnątrz budynków rozwijają się szczepy bakterii, grzybów oraz pleśni, które stanowią zagrożenie nie tylko dla samej konstrukcji, ale także dla zdrowia mieszkańców. Istotnym problemem jest również korozja siarczanowa, spowodowana działalnością np. bakterii siarczanowych, w betonowych obiektach kanalizacyjnych. Pod jej wpływem, można tam zaobserwować stopniowe niszczenie betonu oraz utratę jego grubości. Nanosrebro w połączeniu z zaprawą czy też betonem wykazuje dużą skuteczność działania w kontakcie z bakteriami i grzybami mogąc zabezpieczyć na długo chronioną powierzchnię.

Celem przeprowadzonych badań było wytworzenie AgNPs przy udziale dekstryn, jako reduktorów i stabilizatorów koloidów, jak również zbadanie wpływu typu użytej do syntezy dekstryny na właściwości nanostruktur srebra. Ponadto zbadano właściwości katalityczne wytworzonych koloidów w kontekście redukcji barwników organicznych. Sprawdzono również wpływ koloidów srebra, stabilizowanych dekstrynami, na właściwości zapraw cementowych, takich jak urabialność, konsystencja i wytrzymałość na ściskanie.

Przedstawiono szybką metodę otrzymywania nanostrukturalnego srebra przy użyciu kwasowych hydrolizatów skrobiowych, jako reduktorów jonów srebra i stabilizatorów wytworzonych nanostruktur. Jako źródło jonów srebra zastosowano amoniakalny roztwór azotanu(V) srebra. W zależności od typu użytego do syntezy polisacharydu wytworzono nanocząstki monodyspersyjne o niewielkich rozmiarach (< 4 nm) oraz nanocząstki o większych średnicach. Katalityczne właściwości koloidów wykazano na przykładzie chemicznej redukcji rodaminy, przy udziale borowodorku sodu i w obecności nanosrebra stabilizowanego dekstryną.

Dodatek dekstryn z AgNPs znacznie poprawia urabialność świeżych zapraw cementowych. Badania wytrzymałościowe przeprowadzone na beleczkach cementowych wykazały, że przebadane domieszki mogą wpływać na wzrost wytrzymałości na ściskanie o prawie 20% bez redukcji stosunku wodno-cementowego.

Ponadto wstępne badania wytworzonych koloidów srebra potwierdziły ich właściwości bakteriobójcze. Ocena odporności na niekorzystne działanie mikroorganizmów betonów wytworzonych z udziałem studiowanych koloidów będzie przedmiotem dalszych badań.

Finansowanie: Badania zostały zrealizowane przy finansowym wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, projekt badawczy 03/31/DSPB/0338.

Literatura:

[1] P. Rauwel, E. Rauwel, S. Ferdov, M.P. Singh (2015) *Silver Nanoparticles: synthesis, properties, and applications*, Advances in Materials Science and Engineering, Article ID 624394

[2] S.P. Dubey, M. Lahtinem, M. Sillanpää (2010) *Green synthesis and characterizations of silver and gold nanoparticles using leaf extract of rosa rugose*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 364: 34-41

[3] S.P. Dubey, M. Lahtinem, M. Lahtinen, M. Sillanpää (2010) *Bioprospective of Sorbus aucuparia leaf extract in development of silver and gold nanocolloids*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 80: 26-33

[4] S. Das, J. Das, A. Samadder, S.S. Bhattacharyya, D. Das, A.R. Khuda-Bukhsh (2013) *Biosynthesized silver nanoparticles by ethanolic extract of Phytolacca decandra, Gelsemium sempervirens, Hydrastis canadensis and Thuja occientalis induce*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 101: 325-336

[5] P.S. Vankar, D. Shukla (2012) *Biosynthesis of silver nanoparticles using lemon leaves extract and its application for antimicrobial finish on fabric*, Applied Nanoscience 2(2): 163-168

[6] K.B. Narayanan, N. Sakthivel (2008) *Coriander leaf mediated biosynthesis of gold nanoparticles*, Materials Letters 62(30): 4588-4590

[7] D. Philip (2010) *Green synthesis of gold and silver nanoparticles using Hibiscus rosa sinensis*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 42: 1417-1424.

[8] A. Jain, S.M. Mandal, V. Nuthalapati, A. Remesh, N. Modi, S. Rao, K.M.J. Singh (2014) *Biosynthesis of Nanoparticles by Ficus benjamina (Fig Tree) and comparing AgNP's synthesized by cocktails of plant extracts*, International Research Journal of Biological Sciences 3(5): 34-39

[9] G. Milczarek, M. Motylenko, A. Modrzejewska-Sikorska, Ł. Klapiszewski, M. Wysokowski, V.V. Bazhenov, A. Piasecki, E. Konował, H. Ehrlich, T. Jesionowski (2014) *Deposition of silver nanoparticles on organically modified silica in the presence of lignosulfonate*, RSC Advances 4: 52476-52484

[10] G. Milczarek, T. Rębiś, J. Fabiańska (2013) *One-step synthesis of lignosulfonate-stabilized silver nanoparticles*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 105: 335-341

[11] A.A. Hebeish, M.H. El-Rafie, F.A. Abdel-Mohdy, E.S. Abdel-Halim, H.E. Emam (2010) *Carboxymethyl cellulose for green synthesis and stabilization of silver nanoparticles*, Carbohydrate Polymers 82(3): 933-941

[12] H. Huang, X. Yang (2004) *Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method*, Carbohydrate Research 339: 2627-2631

[13] A. Valencia, L.C.O. Vercik, R. Ferrari, A. Vercik (2013) *Synthesis and charakterization of silver nanoparticles using water-soluble starch and its antibacterial activity on Staphylococcus aureus*, Starch 65: 931-937

[14] M. Darroudi, M.B. Ahmad, A.H. Abdullah, N.A. Ibrahim (2011) *Green synthesis and characterization of gelatin-based and sugar-reduced silver nanoparticles*, International Journal of Nanomedicine 6: 569-574

[15] K. Bankura, D. Rana, M.M.R. Mollick, S. Pattanayak, B. Bhowmick, N.R. Saha, I. Roy, T. Midya, G. Barman, D. Chattopadhyay (2015) *Dextrin-mediated synthesis of Ag NPs for colorimetric assays of Cu2+ ion and Au NPs for catalytic activity*, International Journal of Biological Macromolecules 80: 309–316

[16] A.M. Neville (2012) Properties of Concrete, (5th ed.), London: Pearson

[17] A. Peschard, A. Govin, J. Pourchez, E. Fredon, L. Bertrand, S. Maximilien, B. Guilhot (2006) *Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension*, Journal of the European Ceramic Society 26: 1439-1445

[18] M.C. Garci Juenger, H.M. Jennings (2002) *New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes* Cement and Concrete Research 32: 393-399

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

„ZIELONA" SYNTEZA REDUKOWANEGO TLENKU GRAFENU I NANOKOMPOZYTÓW NA BAZIE CHITOZANU

Karolina Kosowska*, Patrycja Domalik-Pyzik, Jan Chłopek

Katedra Biomateriałów i Kompozytów, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica,
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
** e-mail: kosowska@agh.edu.pl*

Abstrakt: Chemiczna redukcja tlenku grafenu obejmuje zazwyczaj stosowanie toksycznych dla człowieka i środowiska substancji, a otrzymany materiał wymaga dodatkowej obróbki powierzchniowej w celu uniknięcie aglomeracji zredukowanego GO. W poniższej pracy zaproponowano trzy rodzaje „zielonych" reduktorów – kwas askorbinowy, ekstrakt z zielonej herbaty i ekstrakt z czerwonych winogron. Właściwości otrzymanych rGO zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), rentgenografii strukturalnej (XRD), spektroskopii w podczerwieni (ATR-FTIR). Następnie GO i otrzymane redukowane tlenki grafenu użyto do preparacji kompozytów hydrożelowych na bazie chitozanu z przeznaczeniem do regeneracji tkanki chrzęstno-kostnej. Materiały przebadano pod względem właściwości biologicznych, chemicznych i fizycznych.

Chitozan oferuje wiele właściwości użytecznych w inżynierii tkankowej t.j. biozgodność, biodegradację, czy właściwości przeciwbakteryjne. Jego użyteczność limitują jednak słabe właściwości mechaniczne i konieczność chemicznego sieciowania. Modyfikacja polimerów przy użyciu nanometrycznych cząstek może nadać podłożom nowe właściwości i funkcje jak transport leków, czy generowanie fizyko-chemicznych sygnałów stymulujących regenerację tkanki. W ostatnim czasie gwałtownie wzrosło zainteresowanie grafenem i jego pochodnymi. Dzięki swoim unikatowym właściwościom stanowią one materiał o dużym potencjale aplikacyjnym w inżynierii tkankowej [1].

Grafen to pojedyncza warstwa atomów węgla w hybrydyzacji sp^2, z których każdy łączy się z trzema innymi atomami za pomocą trzech wiązań σ i jednego wiązania zdelokalizowanego π, tworząc strukturę plastra miodu [2]. Dzięki takiej budowie pojedyncza warstwa grafenowa odznacza się unikalnymi właściwościami mechanicznymi [3], znacznym rozwinięciem powierzchni, czy przewodnictwem elektrycznym [4]. Grafen można poddać licznym modyfikacjom z utlenianiem na czele. Najpowszechniejszą metodą syntezy tlenku grafenu jest metoda Hummersa [5] i jej modyfikacje. Liczba oraz rodzaj uzyskanych na powierzchni grup funkcyjnych determinuje właściwości GO [6] i umożliwia interakcje z matrycami polimerowymi oraz tworzenie stabilnych dyspersji. Metoda Hummersa została ulepszona przez Marcano [7]. Dzięki eliminacji kwasu azotowego (V) na rzecz mieszaniny kwasu siarkowego (VI) i kwasu fosforowego uzyskano bardziej hydrofilowy GO, lepiej sprawdzający się w zastosowaniach biologicznych.

Redukcję GO można poprowadzić metodami termicznymi, chemicznymi lub poprzez ekspozycję na promieniowanie UV. GO i rGO mają różną dyspergowalność w rozpuszczalnikach, inaczej wpływają także na zachowanie się komórek [8,9]. Najpowszechniejszym reduktorem GO jest hydrazyna, która wykazuje właściwości toksyczne [10]. Obecnie poszukiwane są alternatywne reduktory GO do zastosowań biomedycznych. W poniższej pracy zaproponowano i przetestowano trzy z nich: kwas askorbinowy, ekstrakt z zielonej herbaty i ekstrakt z czerwonych winogron. Następnie zbadano zależność pomiędzy typem nanonapełniacza, a morfologią (SEM), strukturą (XRD, FTIR-ATR), właściwościami mechanicznymi i degradacją (inkubacja w wodzie, roztworze Ringera i PBS, w temperaturze ludzkiego ciała) kompozytów na bazie chitozanu przeznaczonych do regeneracji tkanki chrzęstnej.

Podziękowania: Autorzy pragną podziękować Joannie Jagiełło oraz dr Ludwice Lipińskiej z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie za udostępnienie tlenku grafenu. Badania zostały sfinansowane w ramach grantu nr 15.11.160.019 (Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH) oraz programu nr STRATEGMED3/303570/7/NCBR/2017.

Literatura:

[1] S. R. Shin, Y. C. Li, H. L. Jang, P. Khoshakhlagh, M. Akbari, A. Nasajpour, Y. S. Zhang, A. Tamayol, A. Khademhosseini (2016) *Graphene-based materials for tissue engineering*, Advanced Drug Delivery Reviews 105**:**255-274
[2] S. K. Georgantzinos, G. I. Giannopoulos, A. Fatsis, N. V. Vlachakis (2016) *Analytical expressions for electrostatics of graphene structures*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 84**:**27-36
[3] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone (2008) *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, Science 321**:**385-388
[4] Z. S. Wu, W. Ren, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, B. Liu, D. Tang, B. Yu, C. Jiang, H. M. Cheng (2009) *Synthesis of Graphene Sheets with High Electrical Conductivity and Good Thermal Stability by Hydrogen Arc Discharge Exfoliation*, ACS Nano 3**:**411-417
[5] W. S. Hummers, R. E. Offeman (1958) *Preparation of Graphitic Oxide*, Journal of the American Chemical Society 80**:**1339-1339
[6] J. A. Yan, M. Y. Chou (2010) *Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties*, Physical Review B 82:1-10**,**
[7] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sintskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour (2010) *Improved Synthesis of Graphene Oxide*, ACS Nano 4**:**4806-4814
[8] Y. Kang, J. Liu, J. Wu, Q. Yin, H. Liang, A. Chen, L. Shao (2017) *Graphene oxide and reduced graphene oxide induced neural pheochromocytoma-derived PC12 cell lines apoptosis and cell cycle alterations via the ERK signaling pathways*, International Journal of Nanomedicine 12**:**5501-5510
[9] A. Katsumiti, R. Tomovska, M. P. Cajaraville (2017) *Intracellular localization and toxicity of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets to mussel hemocytes in vitro*, Aquatic Toxicology 188**:**138-147
[10] T. Guldberg Klenø, L. Rønnedal Leonardsen, H. Ørsted Kjeldal, S. Møller Laursen, O. Nørregaard Jensen, D. Baunsgaard (2004) *Mechanisms of hydrazine toxicity in rat liver investigated by proteomics and multivariate data analysis*, PROTEOMICS 4**:**868-880

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

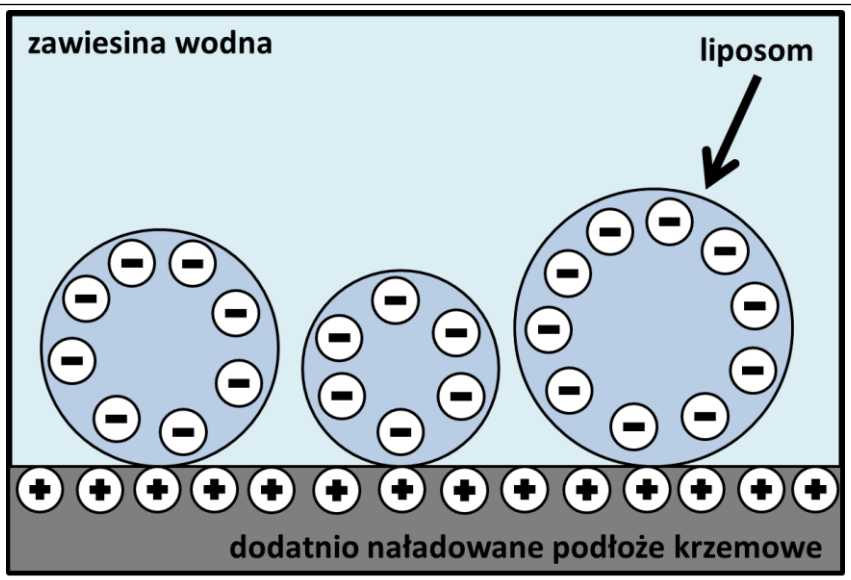
ELEKTROSTATYCZNE OSADZANIE LIPOSOMÓW NA PODŁOŻACH KRZEMOWYCH – BADANIA MIKROSKOPIĄ SIŁ ATOMOWYCH AFM

Mikołaj Kościński*, Przemysław Siejak, Maciej Jarzębski, Hanna Baranowska, Grażyna Neunert, Katarzyna Walkowiak, Paulina Maciejewska, Krzysztof Polewski

Katedra Fizyki i Biofizyki, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu,
ul. Wojska Polskiego 38/42, 60-637 Poznań
** e-mail: mikolaj.koscinski@up.poznan.pl*

Abstrakt: Praca przedstawia procedurę osadzania liposomów w celu wyznaczania rozkładu ich rozmiarów metoda mikroskopii sił atomowych (AFM). W badaniach wykonaliśmy chemiczną modyfikacje podłoży krzemowych stosując 3-aminopropyltrieth-oxysilane (APTES). Zastosowanie APTES umożliwiło na elektrostatyczne osadzenie ujemnie naładowanych liposomów na dodatnio naładowanym podłożu. Zaproponowane rozwiązanie pozwoliło na wykonanie pomiarów AFM w cieczy, dzięki czemu liposomy zachowały swój oryginalny pęcherzykowaty charakter, przypominający nanobańki mydlane. Na podstawie otrzymanych wyników AFM obliczyliśmy dystrybucje rozmiarów liposomów.

Mikroskopia sił atomowych (AFM) jest powszechnie stosowana do obrazowania trójwymiarowych struktur oraz do wyznaczania parametrów podłoża. Obecnie mikroskopia sił atomowych znajduje coraz szersze zastosowanie w badaniach biologicznych, farmaceutycznych czy medycznych, co przekłada się na rosnącą ilości publikacji wykorzystujących ten rodzaj techniki pomiarowej. AFM jest używany między innymi do obrazowania, a także do manipulowania, różnego rodzaju biologicznymi molekułami oraz komórkami. Jednakże zastosowanie mikroskopii AFM, stanowi wciąż duże wyzwanie w badaniach biologicznych ze względu na procedurę przygotowania próbek oraz osadzania ich na podłożu.
Liposomy, cechujące się sferycznym kształtem, są przystosowane do użycia w badaniach dotyczących celowej terapii dostarczania leków, jako nanometryczne nośniki środków farmaceutycznych. W celu oceny ich farmakokinetyki, średnia średnica liposomów umieszczonych w ciekłej zawiesinie jest wyznaczana przy zastosowaniu konwencjonalnych metod optycznych tj. dynamiczne rozpraszanie światła (DLS). Jednakże dla lepszego zrozumienia mechanizmów i właściwości medycznych ważne jest badanie pojedynczych liposomów. W tym celu osadza się liposomy na atomowo płaskich podłożach, co jest technicznie trudnym wyzwaniem. W naszej pracy przedstawiliśmy powtarzalną metodę osadzania liposomów w zawiesinie wodnej na podłożach krzemowych oraz wyznaczyliśmy rozmiary pojedynczych liposomów stosując metodę mikroskopii sił atomowych.



Rysunek 1. Schemat elektrostatycznej adsorpcji ujemnie naładowanych liposomów na dodatnio naładowanym podłożu krzemowym.

Literatura:

[1] Y. Muraji, T. Fujita, H. Itoh, D. Fujita (2013) *Preparation Procedure of Liposome-Absorbed Substrate and Tip Shape Correction of Diameters of Liposome Measured by AFM*, Microscopy Research, 1, 24-28
[2] R. M. Pasternack, S. Rivillon Amy, Y.J. Chabal (2008) *Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces: Dependence on Solution Temperature*. Langmuir 24, 12963-12971

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

IMMOBILIZACJA KOMÓREK BAKTERYJNYCH NA NOŚNIKU POCHODZENIA NATURALNEGO

Maciej Langa, Wojciech Smułek*, Jakub Zdarta, Teofil Jesionowski, Ewa Kaczorek

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, Poznań
** e-mail: wojciech.smulek@put.poznan.pl*

Abstrakt: Immobilizacja komórek mikroorganizmów pozwala na wydajne prowadzenie wielu procesów biotechnologicznych. Przeprowadzone badania pozwoliły potwierdzić skuteczność immobilizacji bakterii z rodzajów *Pseudomonas* i *Raoultella* na gąbce pozyskanej z rośliny *Luffa cylindrica*. Ponadto zwrócono uwagę, że właściwości powierzchniowe immobilizowanych komórek mogą znacząco wpływać na efektywność procesu.

Immobilizacją nazywamy unieruchamianie żywych komórek, białek lub związków chemicznych (np. leków) na różnorodnych podłożach. Termin ten odnosi się zarówno do adhezji na powierzchni nośnika, jak i do zamykania wspomnianych substancji lub komórek wewnątrz żelu lub w mikrokapsułkach. Różnorodność technik unieruchamiania pozwala na dokładne dopasowanie właściwości wytwarzanych układów do wielu różnych procesów biotechnologicznych w zależności od potrzeb. Specyficzne zalety immobilizacji, między innymi: zwiększenie stabilności biokatalizatorów, możliwość wielokrotnego ich wykorzystania i dobrania położenia złoża w reaktorze w zależności od potrzeb zachęcają do coraz szerszego zastosowania jej w biotechnologii i procesach usuwania odpadów [1].

Jedną z głównych kwestii w prowadzeniu skutecznej immobilizacji jest znalezienie odpowiedniego nośnika. Zależnie od środowiska prowadzonego procesu, zakresu temperatur, pH lub innych czynników należy dobrać podłoże, które pozwoli na najskuteczniejszą immobilizację i najwyższą efektywność procesu prowadzonego przez zimmobilizowane komórki. Stosowane są zarówno materiały pochodzenia organicznego jak i nieorganicznego, a ich powierzchnie mogą być dodatkowo modyfikowane w celu zwiększenia efektywności procesu immobilizacji [2].

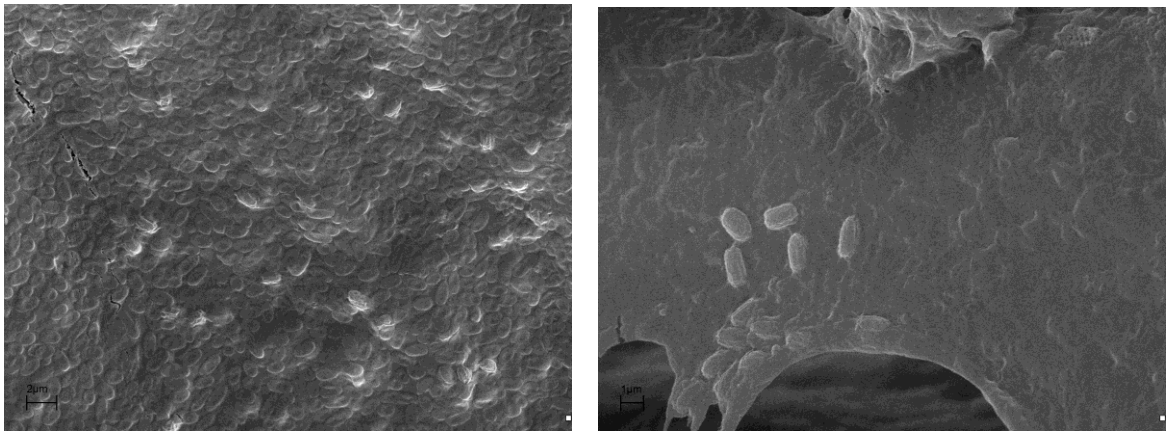
Nośniki pochodzenia naturalnego posiadają wiele zalet: są łatwo dostępne, tanie, nietoksyczne, a ich właściwe przygotowanie do procesu nie sprawia wielu problemów. Ich duża dostępność jest spowodowana tym, że są często otrzymywane w dużych ilościach i powszechnie stosowane w przemyśle. Należą do nich m. in. alginiany, agaroza oraz porowate tkanki pochodzenia roślinnego i zwierzęcego.

Źródłem jednego z wykorzystywanych podłoży są rośliny rodzaju *Luffa*, uprawiane w Azji i Afryce w celach spożywczych. Ich owoce po wysuszeniu mają postać usieciowanych włókien i używane są jako gąbki. Charakteryzuje się ona niską ceną, wysoką porowatością, dużą odpornością chemiczną, mechaniczną i trwałością w szerokim zakresie temperatur. Ponadto dużą zaletą gąbek z roślin należących do rodzaju *Luffa* jest łatwość ich przygotowania do procesu immobilizacji [3].

Celem pracy było zbadanie wpływu modyfikacji powierzchni komórek bakteryjnych szczepów środowiskowych na ich immobilizację na powierzchni gąbek pozyskanych z *Luffa cylindrica*. W badaniach wykorzystywano szczepy bakterii z rodzajów *Raoultella* i *Pseudomonas* pochodzące z kolekcji Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Bakterie z tych szczepów to Gram-ujemne tlenowce występujące w glebie. Zmiany właściwości powierzchniowych komórek w zależności od charakteru wykorzystywanego przez nie źródła węgla były określane na podstawie pomiaru potencjału dzeta (za pomocą aparatu Zetasizer Nano ZS, Malvern, USA) oraz hydrofobowości powierzchni komórek (z wykorzystaniem testu adhezji komórek do heksadekanu).

Przed immobilizacją gąbkę roślinną zanurzano w 0,1 M roztworze NaOH w łaźni wodnej o temperaturze 80°C i mieszano przez 2 godziny. Po odsączeniu gąbki intensywnie przemywano wodą destylowaną do momentu uzyskania obojętnego pH. Czynności te powtarzono trzykrotnie, a następnie suszono próbki w temperaturze 70°C. Gąbkę pocięto na kawałki o masie 100 mg i autoklawowano je przy nadciśnieniu 0,1 MPa w temperaturze 121°C przez 15 minut. Na podstawie uzyskanych krzywych wzrostu zdecydowano, że immobilizacja prowadzona będzie poprzez hodowlę bakterii w obecności nośników przez 48 godzin. Po tym czasie gąbki ze zimmobilizowanymi bakteriami zostały wyjęte z roztworów hodowlanych, przemyte jałowym medium i przeniesione do nowych hodowli, zawierających jako źródło węgla glukozę w ilości 4 g/l. Oceny efektywności immobilizacji dokonywano na podstawie zdjęć wykonanych skaningowym mikroskopem elektronowym oraz poprzez ocenę stopnia degradacji glukozy przez zimmobilizowane komórki. Pomiary zawartości glukozy i gęstości optycznej hodowli były prowadzone co 24 godziny przez 3 dni.

W wyniki zrealizowanych badań uzyskano układy zimmobilizowanych bakterii na nośnikach gąbczastych pochodzenia roślinnego, a także sprawdzono zmianę ich zdolności do degradacji glukozy. W świetle uzyskanych wyników zauważyć można, że podłoże wykorzystywane w immobilizacji, a pośrednio także wyjściowa hydrofobowość komórek i stosowane źródło węgla ma wpływ na tempo procesów degradacji glukozy przez badane mikroorganizmy. Wykonane zdjęcia skaningowym mikroskopem elektronowym (rysunek 1) potwierdzają zimmobilizowanie komórek obu badanych szczepów na powierzchni gąbki z *Luffa cylindrica*.



Rysunek 1. Zdjęcia powierzchni gąbki *Luffa cylindrica* z widocznymi zimmobilizowanymi komórkami bakterii wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, a) komórki bakterii z rodzaju *Raoultella*, b) komórki bakterii z rodzaju *Pseudomonas*

Rodzaj źródła węgla, które zostało zastosowane podczas immobilizacji komórek, również znacząco wpływały na szybkość biodegradacji glukozy w badanych układach. Mikroorganizmy hodowane na glukozie wykazywały niższe tempo metabolizowania węglowodanu, w stosunku do komórek hodowanych na surfaktancie Glucopon 215. Różnice te wynikają ze zmian w budowie zewnętrznej powierzchni komórek (stąd też różnice w hydrofobowości). Zimmobiliowane bakterie z rodzaju *Raoultella* charakteryzujące się większą hydrofobowością komórek i posiadające wyższy potencjał dzeta metabolizowały glukozę w mniejszym tempie, aniżeli bakterie z rodzaju *Pseudmonas* hodowane na tych samych źródłach węgla. Również doniesienia literaturowe wskazują, że wyższa hydrofobowość komórek faktycznie zmienia zdolności biodegradacji badanych szczepów bakterii, lecz w dużym stopniu zależy to od gatunku, a nawet szczepu w obrębie danego gatunku [4].

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość efektywnej immobilizacji komórek bakteryjnych na gąbce roślinnej pozyskanej z *Luffa cylindrica*. Należy również podkreślić, że zaobserwowano znaczący

wpływ właściwości powierzchniowych komórek podczas immobilizacji na skuteczność tego procesu i późniejsze wykorzystanie zimmobilizowanych komórek.

Finansowanie: Badania zostały sfinansowane w ramach dotacji statutowej 03/32/DS-PB/0700 Politechniki Poznańskiej.

Literatura:

[1] M. Elakkiya i in. (2016) *Methods of cell immobilization and its applications*, Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol., 5(4):5429–5433
[2] O. M. Ba i in. (2015) *Protein covalent immobilization via its scarce thiol versus abundant amine groups: Effect on orientation, cell binding domain exposure and conformational lability*, Colloid. Surf. B, 134:73–80
[3] H. B. Saab i in. (2010) *Performance of Luffa cylindrica as an immobilization matrix for the biotransformation of cholesterol by Mycobacterium species*, Biocatal. Biotransformation, 28(5–6):387–394
[4] W. Smulek i in. (2016) *Alkyl polyglucosides as cell surface modification factors: influence of the alkyl chain length*, Toxicol. Environ. Chem. 98:13-25

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

MOLEKULARNE WŁAŚCIWOŚCI WODY W ŻELACH SKROBI NORMALNEJ I WOSKOWEJ MODYFIKOWANYCH CHEMICZNIE

Paulina Maciejewska[1*], Łukasz Masewicz[1], Katarzyna Walkowiak[1,2]
Joanna Le Thanh-Blicharz[3], Jacek Lewandowicz[4], Hanna Maria Baranowska[1]

[1]Katedra Fizyki i Biofizyki, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 38/42, 60-637 Poznań
[2]Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań
[3]Zakład Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego w Poznaniu, ul. Starołęcka 40, 61-361 Poznań
[4]Wydział Inżynierii i Zarządzania Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań
[*]e-mail: paulina.maciejewska@up.poznan.pl

Abstrakt: Modyfikowanie skrobi ma na celu pozyskanie takich cech, które są korzystne z punktu widzenia przemysłu lub/i eliminację tych właściwości skrobi natywnej, które nie są pożądane. Na drodze selekcji odmian rośliny uzyskuje się biopolimer o zmienionych właściwościach fizykochemicznych. Skrobia zawierająca wyłącznie łańcuchy amylopektyny nazwana została skrobią woskową. Badano skrobię ziemniaczaną normalną i woskową poddane dwóm różnym rodzajom modyfikacji chemicznej - acetylowany adypinian diskrobiowy (E1422) oraz sól sodowa oktenylobursztynianu skrobiowego (E1450). Analizowano wpływ modyfikacji na dynamikę molekularną wody w 5% żelach skrobiowym. Do badań wykorzystano metodę niskopolowego NMR. Znaleziono znaczący wpływ modyfikacji chemicznej skrobi na dynamikę molekularną wody. Molekuły wody są silniej związane z siecią biopolimerową utworzoną przez skrobię E1450 niż skrobię E1422.

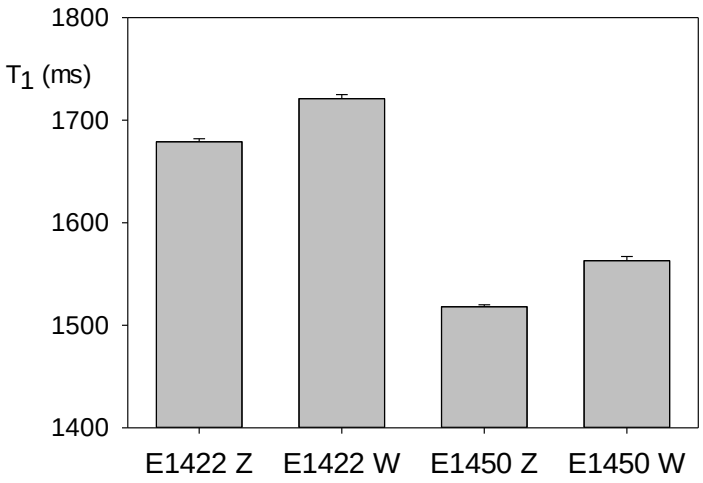
Skrobia jest surowcem powszechnie wykorzystywanym w różnych gałęziach przemysłu, w tym głównie w przemyśle spożywczym. Znajduje zastosowanie jako zagęstnik, stabilizator i środek żelujący. Nadaje ona produktom odpowiednią teksturę, wygląd, wilgotność, konsystencję oraz trwałość podczas przechowywania. W celu polepszenia właściwości skrobi, z punktu widzenia przemysłu, oraz eliminację tych cech skrobi natywnej, które nie są pożądane w procesie technologicznym, poddaje się ją różnym modyfikacjom [1].

Skrobia woskowa zawiera wyłącznie łańcuchy amylopektyny a uzyskuje się ją na drodze selekcji odmian rośliny. W wyniku estryfikacji grup hydroksylowych skrobi hydrofobowym podstawnikiem zyskuje ona charakter amfifilowy. Jedną z najczęściej stosowanych tego typu modyfikacji jest estryfikowanie skrobi bezwodnikiem kwasu oktenylobursztynowego w środowisku alkaicznym. Otrzymana w ten sposób pochodna, nazywana jest oktenylobursztynianem skrobiowym OSA (E1450) [2]. Innym przykładem modyfikacji chemicznej skrobi jest estryfikowanie grup hydroksylowych skrobi za pomocą bezwodnika octowego i adypinowego a otrzymana w wyniku modyfikacji skrobia to acetylowany adypinian diskrobiowy (E1422). Charakteryzuje się ona większą lepkością, odpornością na niskie pH oraz odpornością na retrogradację w porównaniu do skrobi naturalnej [3].

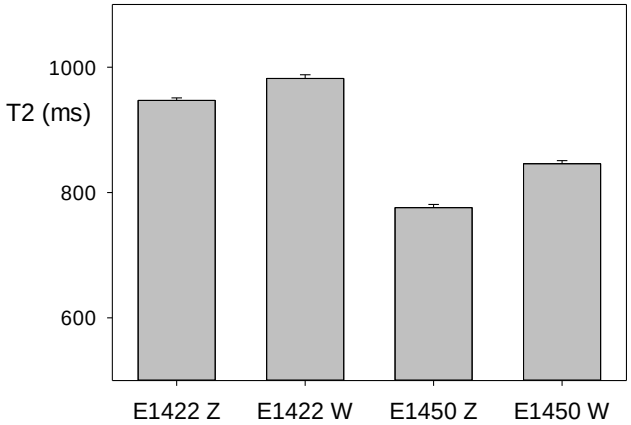
Do badań wykorzystano skrobię ziemniaczaną normalną oraz woskową poddane dwóm rodzajom modyfikacji chemicznej - acetylowany adypinian diskrobiowy (E1422) oraz sól oktenylobursztynianu skrobiowego (E1450).

Przeprowadzono pomiary czasów relaksacji spin-sieć T_1 i spin-spin T_2. Pomiar wykonywany był w kontrolowanej temperaturze 20°C po 24 godzinach po przygotowaniu prób. Pomiary obu czasów relaksacji wykonano przy użyciu impulsowego spektrometru NMR PS15T pracującego przy częstotliwości 15 MHz (Ellab, Poznań, Polska). Objętość próbek wynosiła 0,2 cm^3 [4].

Czas relaksacji T_1 jest parametrem charakteryzującym ilościowo względną ilość wody wolnej w układzie do wody związanej. Czas relaksacji spin-spin T_2 opisuje dynamikę molekuł zawierających protony. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wartości obu czasów relaksacji w badanych układach skrobiowych.



Rysunek 1. Wartości czasów relaksacji spin-sieć T_1 w kleikach modyfikowanych skrobi normalnych (Z) i woskowych



(W).

Rysunek 2. Wartości czasów relaksacji spin-spin T_2 w kleikach modyfikowanych skrobi normalnych (Z) i woskowych (W).

Przedstawione na wykresach zależności pokazują znaczący wpływ modyfikacji skrobi na dynamikę molekularną wody w układzie. Skrobia E1422 charakteryzuje się dłuższymi czasami relaksacji T_1 i T_2 niż skrobia E1450. Dotyczy to zarówno skrobi normalnej, jak i woskowej. Oznacza to, że zastosowana modyfikacja przy użyciu bezwodnika kwasu oktenylobursztynowego zwiększa powinowactwo skrobi do wody. Krótsze czasy relaksacji oznaczają więcej wody związanej z biopolimerem (T_1) oraz ograniczoną dynamikę molekuł wody (T_2).

Wzajemne relacje między zawartością amylozy i amylopektyny determinują właściwości molekularne wody [5]. Skrobia woskowa zawierająca znaczącą przewagę rozgałęzionych łańcuchów glukozowych poddana różnym modyfikacjom chemicznym charakteryzuje się słabszym powinowactwem do wody. Molekuły wody w obu skrobiach woskowych w mniejszym stopniu biorą udział w tworzeniu węzłów sieci. Świadczą o tym dłuższe, w porównaniu do skrobi normalnych, wartości obu czasów relaksacji. W tych układach obserwuje się większą ilość wody niezwiązanej.

Na podstawie uzyskanych rezultatów można wnioskować, że sieć biopolimerowa utworzona przez skrobię E1450 lepiej wiąże wodę w swojej strukturze.

Literatura:

[1] V. Schube, E. Kaliszan, K. Ratusz (2013) *Skrobie modyfikowane we wsadach owocowych, majonezach, dresingach.* Przem. Spoż., 3: 22-26.

[2] E. Domian, E. Świrydow, J. Cenkier (2013) *Skrobia modyfikowana typu OSA w mikrokapsułkowaniu lipidów metodą suszenia rozpyłowego – stan badań*. Nauki Inżynierskie i Technologie, 3(10): 45-61.

[3] Z. Zienkiewicz, A. Walkowski, M. Maczyński, J. Le Thanh-Blicharz, G. Szymanska (2009) *Badanie właściwości użytkowych preparatów skrobi modyfikowanych E-1422 o rożnym stopniu usieciowania i acetylacji*. Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 42 (3): 349-355.

[4] J. Le Thanh-Blicharz, P. Maciejewska, J. Lewandowicz, H.M. Baranowska (2017) *Quality of food emulsions stabilized by resistant starches.* Current Trends in Commodity Science, 163-176.

[5] J. Lewandowicz, H.M. Baranowska, J. Le Thanh-Blicharz, A. Makowska (2015) *Water binding capacity in waxy and normal rice starch pastes.* Proceedings of the 11th ICPG: 69 - 72.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

TRANSPORT WODY W ŻELACH SKROBI ACETYLOWANEJ

Łukasz Masewicz[1*], Katarzyna Walkowiak[1,2]
Joanna Le Thanh-Blicharz[3], Jacek Lewandowicz[4], Paulina Maciejewska[1],
Hanna Maria Baranowska[1]

[1]Katedra Fizyki i Biofizyki, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 38/42. 60-637 Poznań
[2]Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań
[3]Zakład Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego w Poznaniu, ul. Starołęcka 40, 61-361 Poznań
[4]Wydział Inżynierii i Zarządzania, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań
[*]e-mail: lukasz.masewicz@up.poznan.pl

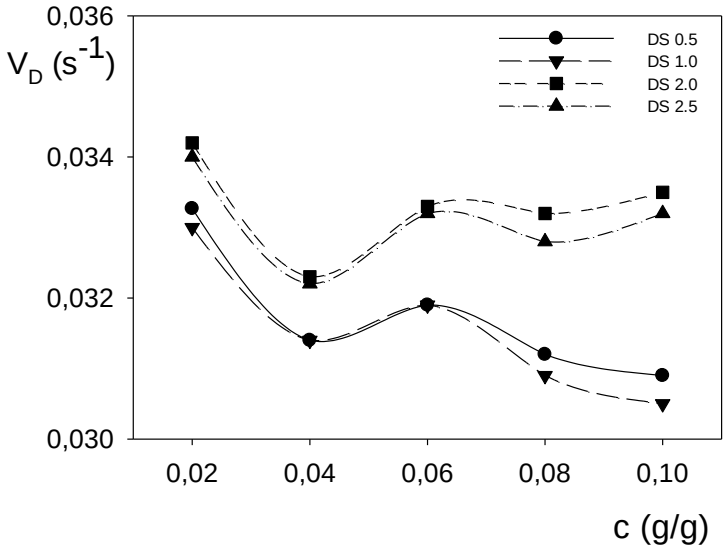
Abstrakt: Jednym z głównych zastosowań skrobi modyfikowanych jest wykorzystanie jej jako dodatku do żywności. Determinują one strukturę oraz lepkość układu. Mają istotny wpływ na wiązanie wody i jej zatrzymywanie w produkcie. Ponieważ skrobia natywna nie charakteryzuje się korzystnymi, z punktu widzenia technologii produktu, właściwościami funkcjonalnymi, dlatego też poddaje się ją modyfikacjom chemicznym. W prezentowanej pracy podjęto badania mające na celu określenie wpływ modyfikacji skrobi ziemniaczanej na parametry określające transport wody sieci biopolimerowej. W tym celu wykorzystano opracowany, na podstawie badań aktywności wody, model empiryczny opisujący transport wody w układzie. Badania prowadzono na kleikach skrobi ziemniaczanej acetylowanej o kontrolowanym stopniu podstawienia grupami acetylowymi. Znaleziono korelację między szybkością transportu wody, a stężeniem skrobi w układzie.

Skrobia jest polimerem naturalnym powszechnie wykorzystywanym w produkcji żywności. W zimnej wodzie jest całkowicie nierozpuszczalna. Wodne zawiesiny skrobi naturalnej tworzą struktury sieci polimerowej pod wpływem działania temperatury. Całkowite zniwelowanie struktury granul skrobiowych zachodzi w różnych temperaturach. Jest to związane z pochodzeniem botanicznym oraz zawartością amylozy i amylopektyny [1]. Żele skrobiowe z czasem retrogradują [2], co związane jest z rekrystalizacją amylopektyny i amylozy. Proces ten jest związany z istotnymi zmianami w wiązaniu wody w układzie. W związku z tymi specyficznymi właściwościami skrobi często jest ona poddawana różnego rodzaju modyfikacjom. Zmieniają one między innymi wzajemne oddziaływania woda-polimer [3].
Woda stanowi dynamiczny składnik żeli skrobiowych. Dyfuzję wody w strukturach biologicznych analizuje się, na poziomie molekularnym, metodami PFG-NMR [4]. Inną metodą, dzięki której obserwuje się transport wody w dwuskładnikowych strukturach biopolimerowo-wodnych jest metoda pomiaru aktywności wody z rejestracją kinetyki zmian aktywności wody. Opracowano model transportu wody w strukturze żelu na powierzchni. Wcześniejsze badania wykazały związek pomiędzy różnymi modyfikacjami skrobi ziemniaczanej a dyfuzją wody w układzie [4]. Podjęto badania szczegółowe w celu określenia szybkości transportu wody w żelu skrobi modyfikowanej o kontrolowanym stopni podstawienia grupami acetylowymi.
Materiał badawczy stanowiły skrobie ziemniaczane acetylowane o kontrolowanym stopniu podstawienia DS wynoszącym: 0.5, 1.0, (N_DS) oraz 2.0 i 2.5 (W_DS). Przygotowano układy o stężeniu skrobi od 0.02 do 0.10 g/g. Pomiary prowadzono przy użyciu analizatora aktywności wody ADA -7 (COBRABID, Poznań, Polska) z systemem automatycznej rejestracji ewakuacji wody [5].

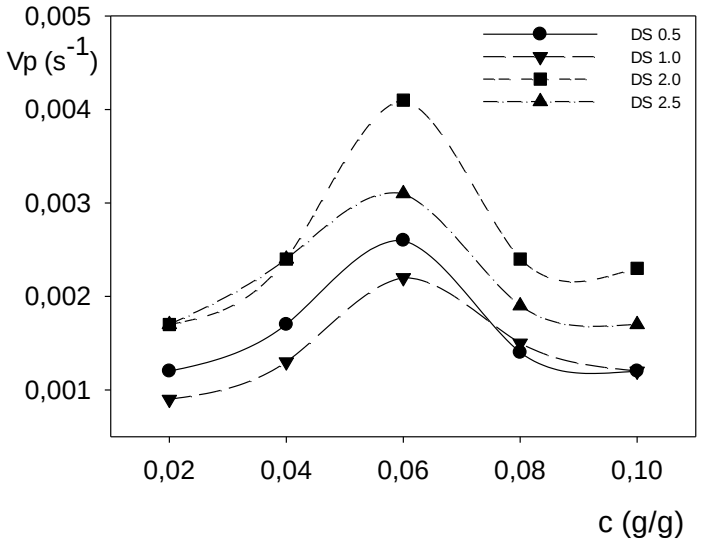
Wyniki pomiarów analizowano przy użyciu modelu opisanego poniższą formułą:

$$a_w(t) = a_r + (a_0 - a_p)e^{-V_D t} + (a_p - a_r)e^{-V_p t} \qquad (1)$$

gdzie: $a_w(t)$ - aktualna aktywność wody, a_0 – począkowa aktywność wody, a_p – aktywność pośrednia związana z dyfuzją wody we wnętrzu struktury, a_r – końcowa aktywność wody, V_D i V_p są odpowiedni szybkościami transportu wody w strukturze i ewakuacji wody z powierzchni.
Korzystając z powyższego modelu określono obie szybkości transportu wody. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono jak oba parametry zmieniają się wraz ze stężeniem skrobi.



Rysunek1. Stężeniowe zmiany szybkości transportu wody V_D w strukturze żelu skrobi acetylowanej o kontrolowanym stopniu podstawienia.



Rysunek 2. Stężeniowe zmiany szybkości ewakuacji wody V_p z powierzchni żelu skrobi acetylowanej o kontrolowanym stopniu podstawienia.

Znaleziono istotne różnice pomiędzy wysokim (W_DS) a niskim (N_DS) stopniem podstawienia a szybkością transportu V_D. Jednocześnie nie zauważono istotnych różnic w wartościach V_D w skrobiach o podobnych DS. Szybkość transportu w skrobiach N_DS maleje wraz ze wzrostem zawartości biopolimeru co może mieć związek wyłącznie z gęstością struktury. W układach W_DS obserwuje się

spadek szybkości transportu we wnętrzu jedynie przy małym stężeniu skrobi. Przy stężeniach przekraczających 0,04 g/g wartości V_D wzrastają wraz ze wzrostem ilości skrobi. Może to sugerować, że wysoki stopień podstawienia grupami acetylowymi przy dużych stężeniach skrobi w żelu powoduje wzrost odziaływań polimer-polimer. Molekuły wody nie są związane bezpośrednio ze skrobią. W konsekwencji woda swobodnie dyfunduje w strukturze sieci polimerowej.

Zmiany stężeniowe parametru V_p opisującego szybkość ewakuacji wody z powierzchni wykazały, że stężenie 0.06 g/g jest taką zawartością skrobi w badanym układzie, przy której ewakuacja wody z powierzchni do otoczenia jest najszybsza.

Literatura:

[1] K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, O. Kramer O (1993) *Towards a phenomenological definition of the term „gel",* Polymer Gels and Networks 1:5-17

[2] A. Dobosz, M. Sikora, M. Krystyjan (2014) *Retrogradacja skrobi z dodatkiem i bez dodatku nieskrobiowych hydrokoloidów polisacharydowych – metody pomiaru i ich zastosowanie*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 5(96), 5-20

[3] R. Rezler, H.M. Baranowska, K. Pers (2016) *Rheological and water binding properties of starch gels.* Proceedings of the 12th ICPG p. 100 – 102

[4] Ł. Masewicz, J. Lewandowicz, J. Le Thanh-Blicharz, M. Kempka, H.M. Baranowska (2016) *Diffusion of water in potato starch pastes.* Proceedings of the 12th ICPG p. 193 – 195

[5] J. Stangierski, R. Rezler, H.M Baranowska, S. Poliszko S (2012) *Effect of enzymatic modification on chicken surimi*. Czech J Food Sci. 30: 404-411

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

MOŻLIWOŚCI APLIKACYJNE NANOSTRUKTUR SELENU

Anna Modrzejewska-Sikorska[1*], Mariola Sądej[2], Emilia Konował[1], Anita Szawala[1]

[1] Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2] Zakład Polimerów, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]e-mail: anna.modrzejewska-sikorska@put.poznan.pl

Abstrakt: Koloidalny selen dzięki swoim właściwościom, znajduje się w centrum zainteresowania wielu naukowców. Od lat badane są nanostruktury selenu o szerokim spektrum zastosowań. Głównym celem przeprowadzonych badań była synteza koloidalnego selenu z zastosowaniem kwasu askorbinowego, jako reduktora tlenku selenu(IV), oraz skrobi i pochodnych ligniny, jako stabilizatorów otrzymanych nanostruktur. Dla wytworzonych SeNPs sprawdzono potencjalne możliwości aplikacyjne, m.in. działanie bakteriobójcze, katalityczne, a także, dla wybranych układów SeNPs, w tym połączonych z nośnikiem tlenkowym, działanie na wybrane właściwości materiałów polimerowych.

Nanostruktury selenu (SeNPs) ze względu na różnorodność kształtów, m.in. nanodruty, nanowstążki, nanorurki i formy kuliste oraz szeroki wachlarz właściwości, tj. doskonałe fotoprzewodnictwo, właściwości termoelektryczne, optyczne, katalityczne, biologiczne, a także wzmocnione właściwości piezoelektryczne, zyskują coraz większe zainteresowanie zarówno w świecie nauki, jak i przemysłu [1, 2].

Koloidy selenu, podobnie jak inne nanostruktury, otrzymać można metodami fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi. Jednakże wybierając metody fizyczne, należy liczyć się z ich wysokim kosztem, tj. konfiguracją urządzenia, optymalizacją temperatury, odczynu pH czy ciśnienia [3].

Z kolei wybór metod chemicznych najczęściej związany jest z doborem rozpuszczalników, reduktorów i stabilizatorów, takich jak np. borowodorek sodu czy hydrazyna, oraz ich późniejszą utylizacją. Jako reduktor zastosować można również glukozę, a jako stabilizator glikol etylenowy, tak jak zrobił to Chen z zespołem [4]. Naukowcom udało się otrzymać nanostruktury selenu w formie nanoprętów o długości 10-15 µm i średnicy 200-500 nm.

Liczne są też doniesienia literaturowe na temat wykorzystania kwasu askorbinowego jako potencjalnego reduktora jonów selenu. Według autorów publikacji [5] tą drogą można otrzymać kuliste di- i trimery, stosując jako prekursor selenu selenian sodu (Na_2SeO_3), natomiast jako stabilizator - jodek potasu (KI), gdyż uważa się, że jony I^- adsorbują przeciwjony (Na^+ i K^+), tworząc podwójną warstwę przeciwdziałającą agregacji. Mieszaninę reakcyjną badacze poddali dodatkowo działaniu ultradźwięków. Wspomniane sferyczne di- i trimery składały się z cząstek kulistych o średnicy 75 nm.

Innym prostym, ekonomicznym i ekologicznym sposobem pozyskania SeNPs są metody biologiczne wykorzystujące bakterie, które mają możliwość redukcji jonów selenu do postaci koloidalnej. Jest to wynikiem chemicznego mechanizmu detoksykacji oraz energetycznie uwarunkowanego wypływu jonów z komórki bakteryjnego białka błonowego. W tym celu, według najnowszej literatury światowej, wykorzystać można zarówno bakterie tlenowe np. *Bacillus cereus* czy *Pseudomonas alcaliphila*, jak i beztlenowe np. *Sulfurospirillum barnesii* i *Bacillus selenitireducens* [6, 7], przy czym proces wytwarzania SeNPs w warunkach tlenowych jest znacznie łatwiejszy, aniżeli w warunkach beztlenowych. Przykładowo Srivastava oraz Mukhopadhyay [2] otrzymali kuliste nanostruktury selenu o średnicach z zakresu 40-120 nm za pomocą niedrogiej i nieszkodliwej bakterii *Ralstonia eutropha*,

występującej zarówno w glebie, jak i w słodkich wodach powierzchniowych. Dodatkowo, autorzy wysunęli również tezę, że białka i inne biocząsteczki mogą odgrywać znaczącą rolę w długoterminowej stabilności SeNPs.

Ciekawym sposobem ma uzyskanie SeNPs może być wykorzystanie jako reduktora związków selenu, kwasu askorbinowego występującego naturalnie w owocach i warzywach, a jako stabilizatora naturalnych biopolimerów, takich jak polisacharydy czy lignosulfoniany będące pochodnymi ligniny [8-9]. W przypadku użycia polisacharydów, jako prekursor jonów selenu autorzy zaproponowali kwas selenowy(IV) (H_2SeO_3), a uzyskane w ten sposób nanostruktury charakteryzowały się średnimi średnicami rzędu 24 nm [8]. Z kolei lignosulfoniany są doskonałym stabilizatorem (a także reduktorem) metali szlachetnych, takich jak złoto czy srebro [9].

SeNPs stosowane są w prostownikach, ogniwach słonecznych, fotokomórkach, kserografii, czujnikach ciśnienia oraz w przemyśle szklarskim. Również w przemyśle opakowaniowym nanostruktury selenu znalazły swoje miejsce, tj. ze względu na przeciwutleniające właściwości SeNPs są one doskonałym dodatkiem do wielowarstwowych materiałów z tworzywa sztucznego, wykorzystywanych w produkcji opakowań przeznaczonych do żywności [10]. Dodatkowo, połączenie nanostruktur selenu z biodegradowalnym stabilizatorem pozwala zastosować je w biomedycynie [11].

Celem przeprowadzonych badań była synteza koloidalnego selenu z zastosowaniem kwasu askorbinowego, jako reduktora tlenku selenu(IV), oraz skrobi modyfikowanej typu oktenylobursztynian skrobiowy (OSA) i pochodnych ligniny, jako stabilizatorów wytworzonych SeNPs. Sprawdzono również potencjalne możliwości aplikacyjne, m.in. działanie bakteriobójcze, katalityczne, a także, dla wybranych układów SeNPs, w tym połączonych z nośnikiem tlenkowym, działanie na wybrane właściwości materiałów polimerowych.

Zastosowanie skrobi OSA, jako stabilizatora SeNPs, pozwoliło bezpośrednio uzyskać nanostruktury na nośniku. W przypadku, gdy jako stabilizator SeNPs wykorzystano lignosulfoniany, nanostruktury selenu połączono z nośnikiem krzemionkowym. Zastosowano dwa rodzaje krzemionek: krzemionkę pirogeniczną Aerosil OX50 (Evonik) o średnich rozmiarach cząstek pierwotnych równych 50 nm oraz krzemionkę strącaną Sylobloc (Grace) o rozmiarach < **20 μm.**

Tak przygotowane nośniki zdyspergowano (w ilości: 1-5% wag.) w mieszaninie monomerów: metakrylanie 2-hydroksyetylu i diakrylanie glikolu polietylowego (wymieszanych w stosunku wag. 40:60). Jako fotoinicjator zastosowano 2,2'¬dimetoksy-2-fenyloacetofenon (1% wag.). Polimeryzację inicjowano za pomocą światła UV/Vis.

Zbadano właściwości mechaniczne otrzymanych materiałów. W ramach badań wytrzymałościowych, podczas rozciągania statycznego, wyznaczono moduł Younga E, wytrzymałość na rozciąganie σ_M oraz wydłużenie przy zerwaniu ε_M. Moduł Younga rośnie wraz ze wzrostem zawartości napełniaczy, wskazując na zwiększanie się sztywności materiału, spowodowanej wprowadzeniem ograniczeń ruchliwości matrycy. Moduł Younga materiałów napełnionych silnie uzależniony jest od modułów komponentów i tylko w nieznacznym stopniu od adhezji międzyfazowej. Nośniki w podobny sposób wpływają na wzrost modułu, jednak przy większym napełnieniu (5% wag.), większą sztywnością charakteryzuje się materiał napełniony krzemionką Sylobloc. Krzemionka ta również najlepiej oddziałuje z matrycą polimerową, gdyż wytrzymałość na rozciąganie, która jest bardzo wrażliwa na adhezję międzyfazową i z tego powodu można ją stosować jako wskaźnik oddziaływań pomiędzy matrycą polimerową, a nośnikiem, jest w tym przypadku największa. Badania te potwierdziła wykonana analiza FTIR.

Ponadto przeprowadzone wstępne badania wytworzonych koloidów selenu potwierdziły ich katalityczne i bakteriobójcze właściwości.

Badania zostały zrealizowane przy finansowym wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, projekt badawczy 03/31/DSPB/0338 oraz 03/32/DSMK/0719.

Literatura:

[1] T. Wang, L. Yang, B. Zhang, J. Liu (2010) *Extracellular biosynthesis and transformation of selenium nanoparticles and application in H_2O_2 biosensor*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 80: 94–102

[2] N. Srivastava, M. Mukhopadhyay (2015) *Greensynthesis and structural characterization of selenium nanoparticles and assessment of their antimicrobial property*, Bioprocess and Biosystems Enginering 38: 1723–1730

[3] H.-W. Tang, K.-C. Lau, K.-M. Ng (2016) *Nanosecond UV laser ablation of gold nanoparticles: enhancement of ion desorption by thermal-driven desorption, vaporization, or phase explosion*, Journal of Physical Chemistry C 120: 20368−20377

[4] H. Chen, J.-B. Yoo, Y. Liu, G. Zhao (2011) *Green synthesis and characterization of Se nanoparticles and nanorods*, Electronic Materials Letters 7(4): 333−336

[5] C.H.B. Ng, W.Y. Fan (2014) *Colloidal beading: sonication-induced stringing of selenium particles*, Langmuir 30: 7313−7318

[6] W. Zhang, Z. Chen, H. Liu, L. Zhang, P. Gao, D. Li (2011) *Biosynthesis and structural characteristics of selenium nanoparticles by Pseudomonas alcaliphila*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 88: 196–201

[7] S. Dhanjal, S. Cameotra (2010) *Aerobic biogenesis of selenium nanospheres by Bacillus cereus isolated from coalmine soil*, Microbial Cell Factories 9: 1–11

[8] Y. Zhang, J. Wang, L. Zhang (2010) *Creation of highly stable selenium nanoparticles capped with hyperbranched polysaccharide in water*, Langmuir 26(22): 17617–17623

[9] A. Modrzejewska-Sikorska, E. Konował, A. Cichy, M. Nowicki, T. Jesionowski, G. Milczarek (2017) *The effect of silver salts and lignosulfonates in the synthesis of lignosulfonate-stabilized silver nanoparticles*, Journal of Molecular Liquids 240: 80–86

[10] P. Vera, Y. Echegoyen, E. Canellas, C. Nerín, M. Palomo, Y. Madrid, C. Cámara (2016) *Nano selenium as antioxidant agent in a multilayer food packaging material*, Analytical and Bioanalytical Chemistry 408: 6659–6670

[11] U. Luesakul, S. Komenek, S. Puthong, N. Muangsin (2016) *Shape-controlled synthesis of cubic-like selenium nanoparticles viathe self-assembly metod*, Carbohydrate Polymers 153: 435–444

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

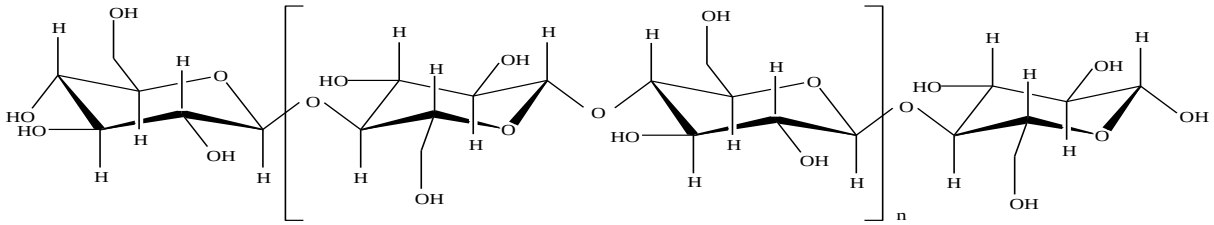
CHARAKTERYSTYKA ODDZIAŁYWAŃ KWASÓW AROMATYCZNYCH Z CELULOZĄ

Daria Nowak[1]*, Marcelina Osyra[1], Magdalena Woźniak[2], Izabela Ratajczak[1]

[1] Katedra Chemii, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 75,60-625 Poznań
[2] Instytut Technologii Drewna, ul. Winiarska 1, 60-654 Poznań
** e-mail: daria-nowak6@wp.pl*

Abstrakt: W pracy badano reaktywność celulozy z kwasami aromatycznymi – cynamonowym, kumarowym oraz kawowym. W celu określenia zmian strukturalnych celulozy po działaniu roztworów badanych związków wykonano widma metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Wstępne wyniki wskazują na występowanie oddziaływań pomiędzy celulozą a kwasami aromatycznymi, poprzez tworzenie wiązań wodorowych.

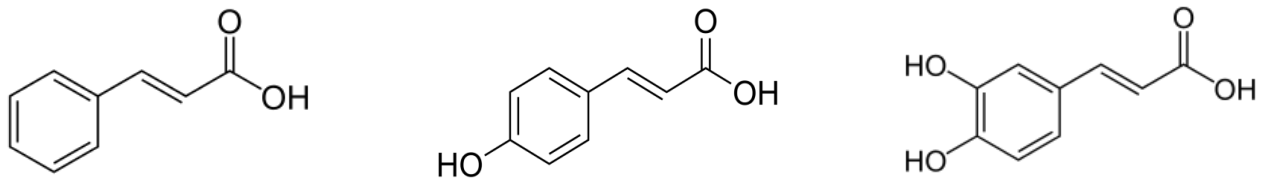
Celuloza jest polisacharydem składającym się z cząstek glukozy połączonych wiązaniami β-1,4-glikozydowymi (Rysunek 1). Jako główny składnik drewna, stanowi często układ modelowy w badaniach mających na celu określenie charakteru wiązania preparatów impregnacyjnych z drewnem.



Rysunek 1. Struktura celulozy

W związku z licznymi ograniczeniami prawnymi w stosowaniu substancji czynnych w produktach biobójczych wprowadzonymi przez Unię Europejska (m.in. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 528/2012) prowadzone są badania nad poszukiwaniem nowych rozwiązań w ochronie drewna charakteryzujących się niską toksycznością, zarówno dla ludzi, jak i środowiska naturalnego.
Wśród związków chemicznych i substancji pochodzenia naturalnego, wykazujących niską toksycznością znajdujących zastosowanie w ochronie drewna można wymienić m.in. ekstrakty roślinne, woski, żywice, oleje naturalne, czwartorzędowe sole amoniowe i ich pochodne oraz związki krzemoorganiczne [1-4]. Propolis, jako materiał pochodzenia naturalnego oraz z uwagi na jego liczne właściwości biologiczne stanowi również przedmiot publikacji dotyczących jego potencjalnego zastosowania do impregnacji drewna. Ekstrakty propolisu krajowego charakteryzują się licznymi właściwościami biologicznymi, w tym mi.in. wykazują aktywność przeciwgrzybiczą, przeciwbakteryjną oraz przeciwutleniającą [5-7]. Z kolei drewno impregnowane ekstraktami propolisu charakteryzuje się odpornością na działanie grzybów powodujących jego rozkład [8-9].
Skład chemiczny propolisu jest bardzo złożony i zawiera szereg różnych grup związków, wśród których można wymienić m.in. kwasy aromatyczne, flawonoidy, aldehydy, ketony, kwasy tłuszczowe czy mikro- i makroelementy [10-11]. Według danych literaturowych za aktywność biologiczną ekstraktów tego

surowca odpowiedzialne są głównie związki fenolowe – kwasy i ich estry oraz flawonoidy [12-14]. Dlatego celem badań było określenie reaktywności wybranych kwasów aromatycznych – cynamonowego, kumarowego oraz kawowego (Rysunek 2), będących składnikami ekstraktów propolisu z układem modelowym – celulozą. Charakter oddziaływań występujących pomiędzy badanymi związkami a celulozą został określony na podstawie analizy widm FTIR.



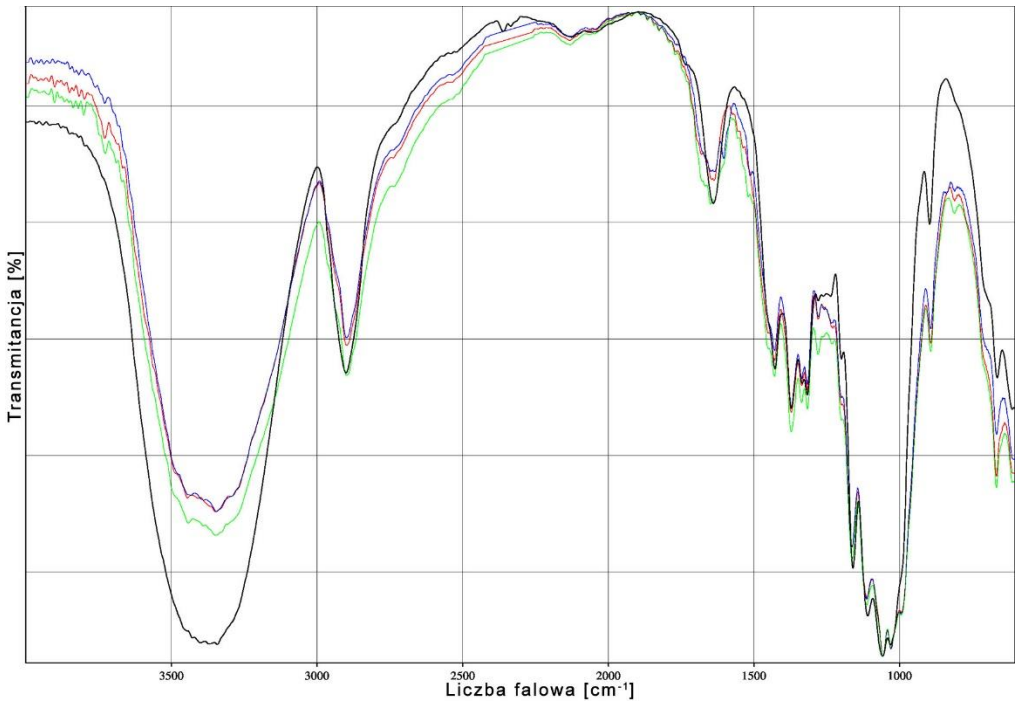
Kwas cynamonowy Kwas kumarowy Kwas kawowy

Rysunek 2. Wzory strukturalne kwasów aromatycznych zastosowanych w badaniach

Celulozę (Sigma-Aldrich) mieszano z etanolowymi roztworami badanych związków w stosunku 1:20 (m/v) z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego (IKA Works Inc.), przez 24 godziny, w temperaturze pokojowej. Po reakcji badany materiał sączono i suszono w temperaturze pokojowej. Stężenie badanych związków wynosiło 20 mg/ml.

W celu określenia zmian strukturalnych dla próbek celulozy po działaniu badanych roztworów kwasów aromatycznych wykonano widma FTIR. Badany materiał po wysuszeniu nad bezwodnym tlenkiem fosforu(V) i zmieszaniu z bromkiem potasu w stosunku masowym 1:200 pastylkowano z wykorzystaniem pastylkarki. Widma rejestrowano na spektrofotometrze w podczerwieni z transformacją Fouriera typ Infinity Series FTIR (Mattson Technology) w zakresie 4000-500 cm^{-1}, z rozdzielczością 2 cm^{-1}, rejestrując 64 skany.

Widma FTIR celulozy oraz celulozy po działaniu kwasów aromatycznych przedstawione zostały na Rysunku 3.



Rysunek 3. Widma FTIR (celuloza, celuloza + kwas kawowy, celuloza + kwas cynamonowy, celuloza + kwas kumarowy)

Analiza widm FTIR wskazuje na występowanie oddziaływań pomiędzy badanymi związkami a celulozą wyłącznie na zasadzie tworzenia wiązań wodorowych, o czym mogą świadczyć zwężenia pasm w zakresie 3500-3200 cm^{-1} oraz zmniejszenie ich intensywności obserwowane dla celulozy poddanej działaniu kwasów aromatycznych.

Przedstawione wyniki wstępnych badań mających na celu określenie reaktywności kwasów aromatycznych – kawowego, cynamonowego oraz kumarowego z celulozą są częścią badań, których celem jest określenie aktywności przeciwgrzybiczej wybranych składników ekstraktów propolisu krajowego oraz określenie ich oddziaływań z drewnem sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) oraz celulozą.

Badania zostały sfinansowane ze środków z dotacji na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich na Wydziale Technologii Drewna w 2017 roku (numer zadania badawczego 507.472.62).

Literatura:

[1] L. De Vetter, M. Stevens, J. Van Acker (2009) *Fungal decay resistance and durability of organosilicon-treated wood*, International Biodeterioration & Biodegradation 63: 130-134

[2] M. Humar, B. Lasar (2013) *Efficacy of linseed- and tung-oil-treated wood against wood -decay fungi and water uptake*, International Biodeterioration & Biodegradation 85: 223-227

[3] T. Singh, A.P. Singh (2012) *A review on natural products as wood protectant*, Wood Science and Technology 46: 851-870

[4] J. Zabielska-Matejuk (2005) *Antifungal properties of new quaternary ammonium compounds in relation to their surface activity*, Wood Science and Technology 39: 235-242

[5] M. Woźniak, I. Ratajczak, P. Kwaśniewska, G. Cofta, E. Hołderna-Kędzia, B. Kędzia, B. Mazela (2015) *Badania aktywności ekstraktów propolisowych wobec wybranych gatunków grzybów pleśniowych,* Postępy Fitoterapii 16(4): 205-209

[6] R. Socha, D. Gałkowska, M. Bugaj, L. Juszczak (2015) *Phenolic composition and antioxidant activity of propolis from various regions of Poland*, Natural Product Research 29(5): 416-422

[7] B. Kędzia, E. Hołderna-Kędzia (2013) *Aktywność antybiotyczna propolisu krajowego i europejskiego*, Postępy Fitoterapii 2: 97-107

[8] F. Budija, M. Humar, B. Kricej, M. Petric (2008) *Propolis for wood finishing*. The International Research Group on Wood Protection IRG/WP 08-30464

[9] M. Woźniak, I. Ratajczak, K. Szentner, P. Kwaśniewska, B. Mazela (2015*) Propolis and organosilanes in wood protection. Part I: FTIR analysis and biological tests*, Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW Forestry and Wood Technology 91: 218-224

[10] B. Kędzia (2006) *Skład chemiczny i aktywność biologiczna propolisu pochodzącego z różnych regionów świata*, Postępy Fitoterapii 1: 23-35

[11] A Kujumgiev, I. Tsvetkova, Yu. Serkedjieva, V. Bankova, R. Christov, S. Popov (1999) *Antibacterial, antifungal and antiviral activity of propolis of different geographic origin*, Journal of Ethnopharmacology 64: 235-240

[12] S.Z. Yang, L.T. Peng, X.J. Su, F. Chen, Y.J. Cheng, G. Fan, S.Y. Pan (2011) *Bioassay-guided isolation and identification of antifungal components from propolis against Penicillium italicum*, Food Chemistry 127: 210-215

[13] E.N. Quiroga, D.A. Sampietro, J.R. Soberon, M.A. Sgariglia, M.A. Vattuone (2006) *Propolis from the northwest of Argentina as a source of antifungal principles*, Journal of Applied. Microbiology 101: 103-110

[14] L. Peng, S. Yang, Y.J. Cheng, F. Chen, S. Pan, G. Fan (2012) *Antifungal activity and action mode of pinocembrin from propolis against Penicillium italicum*, Food Science and Biotechnology 21(6): 1533-1539

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

CHARAKTERYSTYKA KOMPOZYTÓW POLILAKTYDU Z NANOMETRYCZNĄ CELULOZĄ

Majka Odalanowska*, Sławomir Borysiak

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: majka.odalanowska@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: W niniejszej pracy otrzymano folie kompozytowe składające się z polilaktydu, który stanowił matrycę polimerową oraz z nanometrycznego napełniacza celulozowego. Wykorzystano dwie odmiany polimorficzne celulozy o różnych rozmiarach cząstek. Wytworzono kompozyty o zawartości 1, 3 i 5% napełniacza. Próbki poddano szeregowi badań w celu dokonania charakterystyki ich właściwości fizykochemicznych. Przeprowadzono analizę termiczną metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz oceniono wpływ obecności napełniaczy na strukturę polilaktydu za pomocą badań dyfraktometrycznych. Za pomocą mikroskopu polaryzacyjno-interferencyjnego obserwowano przebieg procesu krystalizacji polilaktydu w próbkach zawierających celulozę. W pracy dokonano także oceny wpływu morfologii napełniaczy na właściwości wytrzymałościowe kompozytów. Zauważono, że właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów zależą od odmiany polimorficznej, zawartości napełniaczy oraz od obecności struktur trans krystalicznych.

Obecnie na świecie można zauważyć znaczący wzrost świadomości ekologicznej społeczeństwa. Nieustanie rosnąca liczba odpadów, która bezpośrednio wpływa na zanieczyszczenie środowiska spowodowała, że świadomiej wybiera się produkty wytworzone z materiałów biodegradowalnych. Coraz większy nacisk kładzie się na rozwój badań nad materiałami z surowców odnawialnych, które mogą w stosunkowo krótkim czasie ulec rozkładowi i nie wpływać negatywnie na otoczenie. W związku z tym w centrum zainteresowania znalazły się biopolimery takie jak polilaktyd czy nanometryczna celuloza [1].
Jednym z najczęściej stosowanych polimerów pochodzenia naturalnego jest polilaktyd (PLA). Jest on poliestrem alifatycznym, termoplastem, składającym się z jednostek laktydowych [2-3]. Otrzymywany jest m.in. metodą bezpośredniej polikondensacji kwasu mlekowego oraz na drodze polimeryzacji z otwarciem pierścienia. Może być wytwarzany w 100% z odpadów przemysłu spożywczego [4]. Właściwości polilaktydu mogą różnić się w zależności od składu stereochemicznego merów i ich położenia wzdłuż łańcucha. Ogólnie polilaktyd charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi, wysokim modułem sprężystości, dużą wytrzymałością na rozciąganie i niskim wydłużeniem przy zerwaniu. Może z powodzeniem zastępować tradycyjne polimery w wielu zastosowaniach medycznych oraz przede wszystkim może być wykorzystywany w przemyśle opakowaniowym [5-6]. Szersze zastosowanie polilaktydu ograniczają jego wady, wśród których należy wymienić dużą kruchość i małą stabilność termiczną. Wprowadzenie do PLA napełniaczy nanometrycznych jest odpowiedzialne m.in. za znaczną poprawę jego właściwości termicznych, mechanicznych, a także chemicznych [2].
Celuloza to jeden z najważniejszych naturalnych biopolimerów występujących na Ziemi, stanowi około 1,5 x 10^{12} ton całkowitej rocznej produkcji biomasy [1]. Jest polimerem liniowym, w którym jednostką powtarzalną jest celobioza. Zbudowana jest z pierścieniowych jednostek D-glukopiranozy, połączonych wiązaniami β-1,4-glikozydowymi. Coraz częściej wykorzystywana jest jako napełniacz do wytwarzania kompozytów. Wyróżnia się jej dwie odmiany polimorficzne: celulozę I i II. Odmiana polimorficzna

celulozy ma istotny wpływ na właściwości końcowe kompozytu. Zależą od niej m.in. właściwości wytrzymałościowe materiału oraz występowanie zjawiska transkrystalizacji [7-8].

Szczególnym zainteresowaniem cieszy się ostatnio nanometryczna celuloza, której otrzymywanie jest jednak nadal dosyć problematyczne. Główną i powszechnie stosowaną techniką jest hydroliza kwasowa [8]. Spośród chemicznych metod otrzymywania nanocząstek celulozy można wyróżnić także: utlenianie katalizowane za pomocą TEMPO, otrzymanie nanowłókien przy pomocy cieczy jonowych oraz metodę eksplozyjno-parową [10]. Co istotne, właściwości celulozy nanometrycznej zależą w dużej mierze od sposobu przeprowadzenia procesu jej otrzymywania oraz od źródła pochodzenia włókien celulozowych [1]. Najczęściej wykorzystywane nanokryształy celulozowe (CNC) to sztywne cząstki, podobne do prętów o szerokościach 5-70 nm i długościach od 100 nm do kilku mikrometrów. Posiadają bardzo wysoki stopień krystaliczności wynoszący powyżej 90%. Niezależnie od odmiany celuloza nanometryczna charakteryzuje się dużą biokompatybilnością, biodegradowalnością, małym ciężarem, nietoksycznością, sztywnością oraz odnawialnością [7-8]. Często stosowana jest w przemyśle medycznym. Wykorzystuje się ją głównie do produkcji implantów oraz w produkcji leków. Ponadto CNC może pełnić rolę immobilizatora białek. Polimer ten jest wykorzystywany także jako materiał do produkcji nowoczesnych opatrunków. Nanokryształy celulozy umieszcza się także w elastycznych aerożelach, które są bardzo elastyczne. Te właściwości dają nowe możliwości zastosowania tego typu powłok do izolacji termicznych w urządzeniach wojskowych oraz w przemyśle kosmicznym. Kompozyty zawierające nanometryczną celulozę coraz częściej wykorzystywane są także w przemyśle opakowaniowym, elektronicznym, w membranach oraz w superkondensatorach [11-12].

W ramach niniejszej pracy otrzymano folie kompozytowe składające się z polilaktydu, który stanowił matrycę polimerową oraz z nanometrycznego napełniacza celulozowego. Wykorzystano dwie odmiany polimorficzne celulozy o różnych rozmiarach cząstek, dla których uzyskano kompozyty o zawartości 1, 3 i 5% napełniacza. Otrzymane próbki poddano szeregowi badań w celu dokonania charakterystyki ich właściwości fizykochemicznych. Przeprowadzone badania obejmowały: analizę termiczną metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), szerokokątową dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (WAXS), badania mechaniczne przy rozciąganiu oraz badania mikroskopowe w świetle spolaryzowanym przy użyciu mikroskopu polaryzacyjno-interferencyjnego z przystawką temperaturową.

Napełniacz celulozowy o odmianie polimorficznej I, w przeciwieństwie do odmiany celulozy II okazał się być napełniaczem zdolnym do generowania struktur transkrystalicznych matrycy polilaktydowej. Obecność tych struktur była odpowiedzialna za zwiększenie stopnia krystaliczności polilaktydu. Największe wartości uzyskały próbki napełnione celulozą o rozmiarach nanometrycznych. W badaniach wykazano, że właściwości wytrzymałościowe kompozytów są ściśle zależne od obecności struktur transkrystalicznych. Stwierdzono, że najwyższe wartości modułów Younga oraz naprężeń przy zerwaniu posiadają materiały kompozytowe z napełniaczami, które wykazują dużą aktywność nukleacyjną. Najlepszymi właściwościami wytrzymałościowymi charakteryzowały się kompozyty zawierające 1% nanometrycznej celulozy I.

Badania były finansowane z grantu Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DSPB/0703.

Literatura:

[1] B. Kenny, E. Fortunatib, F. Cotanaa, L. Brinchia (2013) *Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications*, Carbohydrate Polymers 94:154– 169

[2] A. Jime´nez, M. Peltzer, R. Ruseckaite (2015*) Poly(lactic acid) Science and Technology Processing, Properties, Additives and Applications*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge

[3] Inamuddin (2016) *Green Polymer Composites Technology: Properties and Applications*, CRC Press LLC.

[4] J. Ren (2010) *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*, Springer, Singhua University Press

[5] P. Jakubiak, Z. Foltynowicz (2002) *Poli(kwas mlekowy) – biodegradowalny polimer otrzymywany z surowców roślinnych*, Polimery, 47:11-12

[6] J. Richert, M. Żenkiewicz (2009) *Synteza, właściwości i zastosowanie polilaktydu*, Przetwórstwo Tworzyw, 5

[7] A. Grząbka-Zasadzińska, S. Borysiak, T. Amietszajew (2017) *Thermal and mechanical propertie of chitosan nanocomposites with cellulose modified in ionic liquids*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 130:143-154

[8] A. Rivkin, T. Abitbol, Y. Cao (2016) *Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications*, Current Opinion in Biotechnology, 39:76–88

[9] L. Malucelli, L. Lacerda, M. Dziedzic (2017) *Preparation, properties and future perspectives of nanocrystals from agro-industrial residues: a review of recent research*, Rev Environ Sci Biotechnol, 16:131–145

[10] A. Dufresne (2012) *Nanocellulose From Nature to High Performance Tailored Materials*, De Gruyter, Berlin

[11] J. Rabek (2013) *Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze i zastosowania*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa

[12] R. Pyć, R. Wąchała, T. Ramięga, T. Antczak (2011) *Otrzymywanie włókien nanocelulozy*, Biotechnol Food Sci, 75:87-100

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

STOPY MAGNEZU MODYFIKOWANE POWŁOKAMI POLMEROWYMI I KOMPOZYTOWYMI DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

Klaudia Ordon*, Patrycja Domalik-Pyzik, Jan Chłopek

Katedra biomateriałów i kompozytów, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
** e-mail: klaudia.ordon@agh.edu.pl*

Abstrakt: Na całym świecie obecnie poszukiwane są nowe biomateriały oraz prowadzone są liczne badania związane z ciągłym doskonaleniem już istniejących materiałów, by spełniały one jak najlepiej swoją rolę w żywym organizmie. Magnez i jego stopy obecnie przyciągają wiele uwagi i zaliczyć je można do jednych z najbardziej obiecujących metalicznych biomateriałów. Nie można jednak zapomnieć, że degradacja magnezu zwłaszcza w środowisku płynów biologicznych przebiega gwałtowne i może prowadzić do przedwczesnej redukcji parametrów mechanicznych oraz do gromadzenia się wodoru w okolicznych tkankach. Celem pracy było zbadanie możliwości podwyższenia odporności korozyjnej degradowanego stopu magnezu AZ31 poprzez zastosowanie obróbki powierzchniowej oraz polimerowych i kompozytowych materiałów pokryciowych. Wyniki niniejszej pracy pokazują, że degradowalne kompozyty polimerowo-magnezowe mogą być obiecującą alternatywą dla powszechnie stosowanych w chirurgii kostnej metalicznych biomateriałów.

Rosnące zapotrzebowanie na materiały implantacyjne związane jest w szczególności ze wzrastającą z roku na rok liczbą uszkodzeń kości. Złamania kości związane są między innymi z czynnikami określanymi jako cywilizacyjne. Do tych czynników zaliczyć można przykładowo zanieczyszczenie środowiska biologicznego, czy nieprawidłowe odżywianie. W związku z tym uszkodzenia tkanki kostnej mogą być następstwem pojawiających się procesów chorobowych, czy też urazów mechanicznych. Pomimo znaczącego zapotrzebowania, na rynku wciąż brakuje biomateriału spełniającego wszystkie wymagania współczesnej medycyny. Na całym świecie obecnie prowadzone są liczne badania związane z poszukiwaniem nowych biokompatybilnych materiałów oraz z ciągłym doskonaleniem już istniejących biomateriałów, by spełniały one jak najlepiej swoją rolę w żywym organizmie. Obecnie dąży się do wytworzenia implantów, które będą nie tylko biozgodne, ale będą w stanie również coraz wierniej naśladować zastępowane tkanki, czy też brać udział w ich regeneracji.

Magnez i jego stopy obecnie przyciągają wiele uwagi i zaliczyć je można do jednych z najbardziej obiecujących metalicznych biomateriałów. To niezwykłe zainteresowanie wynika głównie ze zdolności magnezu i jego stopów do biodegradacji, z korzystnych właściwości mechanicznych, jak również z pozytywnych właściwości biologicznych [1-4].

Biodegradowalność magnezu jest bardzo istotną zaletą i musi być ściśle skorelowana z procesem przebudowy nowej kości, a więc implant musi zachować integralność mechaniczną przez cały ten czas. Nie można jednak zapomnieć, że degradacja magnezu zwłaszcza w środowisku, w którym główną rolę odgrywają aniony chlorkowe przebiega gwałtowne i może prowadzić do przedwczesnej redukcji parametrów mechanicznych oraz do gromadzenia się wodoru w okolicznych tkankach [1, 5-10]. Naukowcy na różne sposoby próbują rozwiązać ten problem między innymi przez dobór odpowiedniego składu stopu, obróbkę powierzchniową, czy stosowanie rozmaitych pokryć [1, 7, 8].

Celem pracy było zbadanie możliwości podwyższenia odporności korozyjnej degradowanego stopu magnezu AZ31 poprzez zastosowanie obróbki powierzchniowej oraz polimerowych i kompozytowych materiałów pokryciowych. Praca również miała na celu zbadanie wpływu obróbki termicznej materiałów

pokryciowych i zastosowanych w pokryciu modyfikatorów β-fosforanu trójwapnia i/lub grafenu na wytrzymałość oraz bioaktywność układu.

W ramach niniejszej pracy scharakteryzowano materiały wyjściowe (stop magnezu AZ31, poli(ε-kaprolakton), ortofosforan (V) wapnia i grafen), przedstawiono sposób otrzymywania wykorzystywanych w badaniach materiałów i opisano metodykę ich badań oraz otrzymane wyniki. Zakres badań obejmował ocenę właściwości mechanicznych metodą jednoosiowego rozciągania i weryfikację budowy chemicznej metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR-ATR). Oceniono również właściwości termiczne i stopień krystalizacji metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Dodatkowo stopień krystalizacji zweryfikowano metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Zakres badań obejmował także ocenę właściwości powierzchni metodą siedzącej kropli i bioaktywności w warunkach *in vitro* metodą skaningowej mikroskopii elektronowej z analizą pierwiastków (SEM+EDS). Ponadto dokonano oceny degradacji w warunkach *in vitro* metodą kinetyki uwalniania wodoru.

Wyniki niniejszej pracy pokazują, że degradowalne stopy magnezu mogą być obiecującą alternatywą dla powszechnie stosowanych w chirurgii kostnej metalicznych biomateriałów pod warunkiem zapewnienia odpowiedniego antykorozyjnego zabezpieczenia.

Praca była finansowana ze środków Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej – numer umowy 11.11.160.182

Literatura:

[1] A. Morawska-Chochół, P. Domalik-Pyzik, O. Sikora, W. Reczyński, M. Rzewuska, J. Chłopek (2016) *Resorbowalne pokrycia polimerowe na drutach ze stopu magnezu modyfikowane TCP i ZnO,* Inżynieria Biomateriałów 19(136):28-35

[2] M.E. Iskandar, A. Aslani, Q. Tian, H. Liu (2015) *Nanostructured calcium phosphate coatings on magnesium alloys: characterization and cytocompatibility with mesenchymal stem cells*, J. Mater. Sci. Med. 26(5):189

[3] A. Pawlik, E. Chlebus (2016) *Nowe możliwości wytwarzania indywidualnych, resorbowalnych implantów na bazie magnezu z wykorzystaniem technologii przyrostowych,* XIII Konferencja Naukowa Majówka Młodych Biomechaników im. prof. Dagmary Tejszerskiej, Ustroń

[4] D. Zhao, F. Witte, F. Lu, J. Wang, J. Li, L. Qin (2017) *Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective*, Biomaterials 112:287-302

[5] K. Kubok, A. Wierzbicka, L. Lityńska-Dobrzańska (2013) Biodegradowalne stopy magnezy w zastosowaniach medycznych, Sympozjum „inżynieria materiałowa dla przemysłu". Krynica-Zdrój

[6] B. J.C. Luthringer, F. Feyerabend, R. Willumeit-Römer (2014) *Magnesium-based implants: a mini-review,* Magnesium Research 27(4):142-154

[7] H. M. Wong, K.W. K. Yeung, K.O. Lam, V. Tam, P. K. Chu, K. D. K. Luk, K. M. C. Cheung (2010) *A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants*. Biomaterials 31(8):2084-2096

[8] I. Johnson, S. M. Wang, C. Silken, H. Liu (2016) *A systemic study on key parameters affecting nanocomposite coatings onmagnesium substrates*, Acta Biomaterialia 36:332-349

[9] A. Witeckaa, A. Yamamotoa, J. Idaszek, A. Chlanda, W. Świeszkowski (2016) *Influence of biodegradable polymer coatings on corrosion, cytocompatibility and cell functionality of Mg-2.0Zn-0.98Mn magnesium alloy,* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 144:284-292

[10] F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K. U. Kainer, R. Willumeit, F. Feyerabend (2008) *Degradable biomaterials based on magnesium corrosion*, Current Opinion in Solid State and Materials Science 12:63-71

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

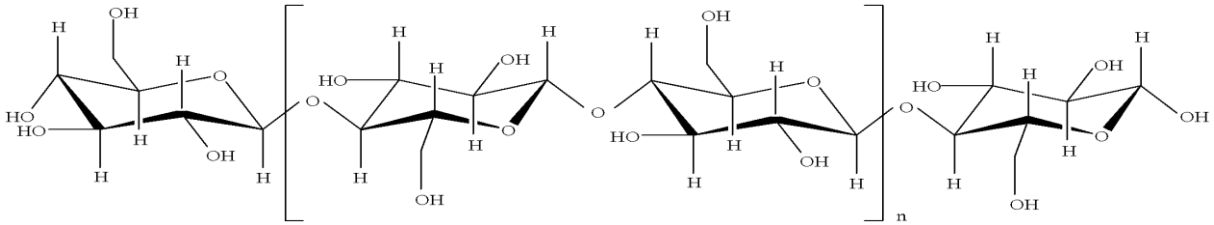
REAKTYWNOŚĆ ZWIĄZKÓW FLAWONOIDOWYCH Z CELULOZĄ

Marcelina Osyra*[1], Daria Nowak[1], Magdalena Woźniak[2], Izabela Ratajczak[1]

[1] *Katedra Chemii, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 75, 60-625 Poznań*
[2] *Instytut Technologii Drewna, ul. Winiarska 1, 60-654 Poznań*
** e-mail: marcelinaosyra@gmail.com*

Abstrakt: W pracy badano reaktywność celulozy ze związkami flawonoidowymi – kwercetyną oraz naringeniną. Zmiany strukturalne celulozy po działaniu roztworów badanych związków określono na podstawie analizy widm wykonanych metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Wstępne wyniki badań oparte na analizie widm FTIR celulozy wskazują na występowanie wiązań wodorowych pomiędzy celulozą a badanymi związkami.

Celuloza jest najobficiej występującym w przyrodzie związkiem organicznym, będącym liniowym polimerem wielu tysięcy cząsteczek glukozy połączonych wiązaniami β-1,4-glikozydowymi (Rysunek 1). Obfitość występowania celulozy wynika z faktu, że stanowi ona jeden z głównych składników ścian komórki roślinnej, a więc jednocześnie podstawową substancję składową drewna. Z uwagi na fakt, że celuloza stanowi główny składnik drewna stosowana jest ona jako układ modelowy w badaniach mających na celu określanie charakteru wiązania preparatów impregnacyjnych z drewnem.



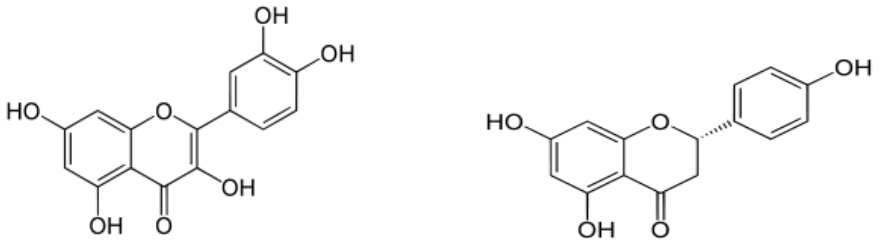
Rysunek 1. Struktura celulozy

Ograniczenia prawne wprowadzone przez Unię Europejską (m.in. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 528/2012) oraz rosnąca świadomość konsumentów dotycząca toksyczności dla ludzi i szkodliwego wpływu na środowisko naturalne biocydowych preparatów impregnacyjnych przyczynia się do intensyfikacji badań nad opracowywaniem nowych preparatów poprawiających właściwości drewna, a jednocześnie będących bezpiecznymi dla ludzi i środowiska.

Dane literaturowe opisują możliwość zastosowania jako preparaty ochrony drewna, wykazujące niską toksyczność, takie związki chemiczne i substancje pochodzenia naturalnego jak np. związki krzemoorganiczne, czwartorzędowe sole amoniowe, ekstrakty roślinne czy olejki eteryczne [1-4]. Ciekawym rozwiązaniem w ochronie drewna wydaje się być również propolis, który jest substancją pochodzenia naturalnego charakteryzującą się licznymi właściwościami biologicznymi. Ekstrakty tego surowca wykazują m.in. właściwości przeciwutleniające oraz hamują rozwój różnych gatunków grzybów i bakterii [5-7]. Ekstrakty propolisu stanowią również przedmiot publikacji dotyczących ich potencjalnego zastosowania do impregnacji drewna [8-9].

Pod względem chemicznym propolis jest bardzo złożoną mieszaniną różnych grup związków wśród których można wymienić m.in. związki fenolowe (kwasy fenolowe i ich estry oraz flawonoidy), aldehydy, ketony, kwasy tłuszczowe, witaminy czy mikro- i makroelementy [7, 10]. Według danych literaturowych za aktywność biologiczną ekstraktów tego surowca odpowiedzialne są głównie kwasy

fenolowe i ich estry oraz flawonoidy [11-13]. Dane literaturowe wskazują również, że same związki flawonoidowe charakteryzują się aktywnością biologiczną [14-15]. W związku z możliwością wykorzystania ekstraktów propolisu w ochronie drewna oraz uwzględniając aktywność biologiczną jego poszczególnych składników celem tej części badań było określenie reaktywności wybranych flawonoidów – kwercetyny oraz naringeniny (Rysunek 2), stanowiących składniki ekstraktów propolisu pochodzenia krajowego z układem modelowym – celulozą. Charakter oddziaływań pomiędzy badanymi związkami a celulozą określono na podstawie analizy widm FTIR badanego materiału.



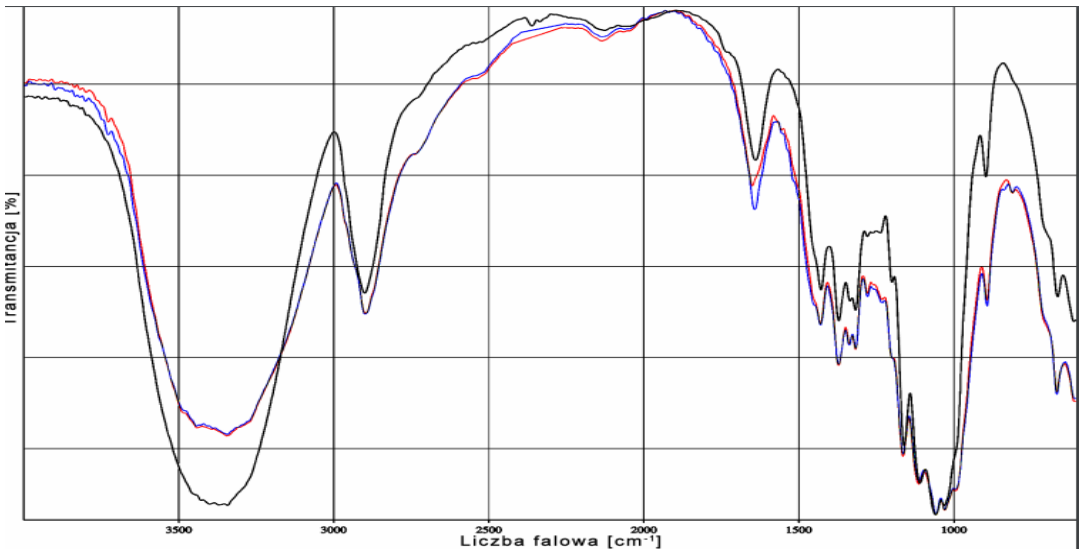
Kwercetyna Naringenina

Rysunek 2. Wzory strukturalne związków flawonoidowych zastosowanych w badaniach

W badaniach celulozę (Sigma-Aldrich) zmieszano z etanolowymi roztworami badanych związków o stężeniu wynoszącym 20 mg/ml w stosunku 1:20 (m/v) z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego (IKA Works Inc.). Reakcje prowadzono przez 24 godziny, w temperaturze pokojowej. Następnie badany materiał sączono i suszono w temperaturze pokojowej.

W celu określenia zmian strukturalnych dla próbek celulozy po działaniu badanych roztworów składników propolisu wykonano widma FTIR. Badany materiał po wysuszeniu nad bezwodnym tlenkiem fosforu(V) i zmieszaniu z bromkiem potasu w stosunku masowym 1:200 pastylkowano z wykorzystaniem pastylkarki. Widma rejestrowano na spektrofotometrze w podczerwieni z transformacją Fouriera typ Infinity Series FTIR (Mattson Technology) w zakresie 4000–500 cm^{-1}, z rozdzielczością 2 cm^{-1}.

Widma FTIR celulozy oraz celulozy po działaniu związków flawonoidów przedstawione zostały na Rysunku 3.



Rysunek 3. Widma FTIR (celuloza, celuloza + kwercetyna, celuloza + naringenina)

W widmach FTIR celulozy poddanej działaniu kwercetyny i naringeniny obserwowane jest zwężenie pasm w zakresie 3500-3200 cm^{-1} oraz zmniejszenie ich intensywności, co może wskazywać na występowanie wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi celulozy, a badanymi związkami.

Przedstawione wyniki wstępnych badań mających na celu określenie reaktywności flawonoidów – kwercetyny oraz naringeniny z celulozą są częścią badań, dotyczących określenia aktywności przeciwgrzybiczej składników ekstraktu propolisu oraz charakterystyki ich oddziaływań z drewnem sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) oraz celulozą.

Badania zostały sfinansowane ze środków z dotacji na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich na Wydziale Technologii Drewna w 2017 roku (numer zadania badawczego 507.472.62).

Literatura:

[1] T. Singh, A.P. Singh (2012) *A review on natural products as wood protectant*, Wood Science and Technology 46: 851-870

[2] L. De Vetter, M. Stevens, J. Van Acker (2009) *Fungal decay resistance and durability of organosilicon-treated wood*, International Biodeterioration & Biodegradation 63: 130-134

[3] J. Zabielska-Matejuk (2005) *Antifungal properties of new quaternary ammonium compounds in relation to their surface activity*, Wood Science and Technology 39: 235-242

[4] A. Gupta, S. Sharma, S.N. Naik (2011) *Biopesticidal value of selected essential oils against pathogenic fungus, termites, and nematodes* International Biodeterioration & Biodegradation 65: 703-707

[5] B. Kędzia, E. Hołderna-Kędzia (2013) *Aktywność antybiotyczna propolisu krajowego i europejskiego*, Postępy Fitoterapii 2: 97-107

[6] M. Woźniak, I. Ratajczak, P. Kwaśniewska, G. Cofta, E. Hołderna-Kędzia, B. Kędzia, B. Mazela (2015): *Badania aktywności ekstraktów propolisowych wobec wybranych gatunków grzybów pleśniowych,* Postępy Fitoterapii 16(4): 205-209

[7] A Kujumgiev, I. Tsvetkova, Yu. Serkedjieva, V. Bankova, R. Christov, S. Popov (1999) *Antibacterial, antifungal and antiviral activity of propolis of different geographic origin*, Journal of Ethnopharmacology 64: 235-240

[8] F. Budija, M. Humar, B. Kricej, M. Petric (2008) *Propolis for wood finishing*. The International Research Group on Wood Protection IRG/WP 08-30464

[9] M. Woźniak, I. Ratajczak, K. Szentner, P. Kwaśniewska, B. Mazela (2015*): Propolis and organosilanes in wood protection. Part I: FTIR analysis and biological tests*, Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW Forestry and Wood Technology 91: 218-224

[10] B. Kędzia (2006) *Skład chemiczny i aktywność biologiczna propolisu pochodzącego z różnych regionów świata*, Postępy Fitoterapii 1: 23-35

[11] S.Z. Yang, L.T. Peng, X.J. Su, F. Chen, Y.J. Cheng, G. Fan, S.Y. Pan (2011) *Bioassay-guided isolation and identification of antifungal components from propolis against Penicillium italicum*, Food Chemistry 127: 210-215

[12] L. Peng, S. Yang, Y.J. Cheng, F. Chen, S. Pan, G. Fan (2012) *Antifungal activity and action mode of pinocembrin from propolis against Penicillium italicum,* Food Science and Biotechnology 21(6): 1533-1539

[13] E.N. Quiroga, D.A. Sampietro, J.R. Soberon, M.A. Sgariglia, M.A. Vattuone (2006) *Propolis from the northwest of Argentina as a source of antifungal principles,* Journal of Applied. Microbiology 101: 103-110

[14] T.P.T. Cushnie , A.J. Lamb (2005) *Antimicrobial activity of flavonoids*, International Journal of Antimicrobial Agents 26: 343-356

[15] B.H. Havsteen (2002) *The biochemistry and medical significance of the flavonoids*, Pharmacology & Therapeutics 96: 67-202

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ Z TWORZYW SZTUCZNYCH SURFAKTANTAMI I ABSORBERAMI ZAPACHÓW

Dominik Paukszta*, Ewa Kaczorek, Wojciech H. Bednarek, Karolina Solińska, Sławomir Borysiak

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: dominik.paukszta@put.poznan.pl*

Abstrakt: Materiały polimerowe pochodzące z przemysłu opakowaniowego mogą być poddawane recyklingowi materiałowemu z zadowalającym rezultatem. Istotne jest skuteczne eliminowanie zabrudzeń z powtórnie przetwarzanych tworzyw. W pracy skupiono się na usuwaniu odoru ryb z powtórnie przetwarzanych opakowań z przemysłu rybnego oraz tworzyw zanieczyszczonych rybim śluzem. Tworzywa poddawano procesowi mycia oraz powtórnego przetwarzania z dodatkami absorbującymi zapach. W celu weryfikacji skuteczności zastosowanych metod usuwania zanieczyszczeń wykorzystano techniki spektroskopowe IR oraz UV. Rezultaty badań wskazują, że najskuteczniejszą metodą usuwania odoru z tworzyw podczas recyklingu było przetwarzanie ich z dodatkiem przemysłowego środka absorbującego zapachy.

Rosnące w skali ostatnich kilkudziesięciu lat zużycie materiałów polimerowych skłania do poszukiwania rozsądnych i efektywnych metod gospodarowania tworzywami. Od wielu lat 40% wytworzonych polimerów wykorzystuje się do produkcji opakowań. Obecnie w skali rocznej w odpadach komunalnych znajduje się ponad 25 milionów ton różnych tworzyw wielkocząsteczkowych [1]. Najważniejszym w Europie projektem obejmującym kwestie zagospodarowania tworzyw sztucznych jest model Circular Economy (Gospodarka w Obiegu Zamkniętym), przewidujący ponowne wykorzystanie wcześniej użytych materiałów dzięki zastosowaniu recyklingu materiałowego, odzysku surowców lub energii.

Opakowania wykonane z polipropylenu lub polistyrenu mogą być z powodzeniem poddawane recyklingowi materiałowemu [1,2]. Istotnym aspektem jest efektywne usuwanie zabrudzeń z ponownie przetwarzanych tworzyw. Na jakość oczyszczania (mycia) wpływa wiele czynników, na przykład: chemiczny, mechaniczny, temperaturowy oraz czas trwania procesu [3,4]. Jednym z największych wyzwań jest usuwanie z materiałów odorów - szczególnie dotyczy to opakowań pochodzących z przemysłu przetwórstwa tytoniowego czy rybnego. Charakterystyczny odór wynika z występowania w ciele ryb trietyloaminy oraz *N*-tlenku trietyloaminy (TMAO) [5].

Celem niniejszych badań było zastosowanie dwóch metod usuwania odoru z materiałów opakowaniowych zabrudzonych rybim śluzem. Proces usuwania tych zanieczyszczeń realizowano z wykorzystaniem absorberów zapachu oraz detergentów. W pracy przeprowadzono również recykling materiałowy opakowań w celu oceny skuteczności zastosowanych technik usuwania odorów.

Przedmiotem badań były trzy rodzaje materiałów: a) granulat polistyrenowy Owispol firmy Synthos S.A., b) granulat polistyrenu ekspandowanego (XPS) Carbon Eco 50 Technonicol, c) zmielony polipropylen pochodzący z opakowań po przetworach rybnych. Granulaty polistyrenowe przed dalszym przetworzeniem zostały zmieszane ze śluzem rybnym, który został poddany analizie identyfikacyjnej za pomocą techniki spektroskopii w podczerwieni.

Niniejsza praca realizowana była w dwóch nurtach badawczych. Pierwszy nurt dotyczył badań nad procesem usuwania zanieczyszczeń i odorów. Zabrudzone śluzem rybim materiały zostały poddane procesowi neutralizacji zanieczyszczeń z wykorzystaniem kilku wariantów: I) wody wodociągowej, II) komercyjnego detergentu oraz III) surfaktantu (S), którego skład jest objęty jest tajemnicą. W celu

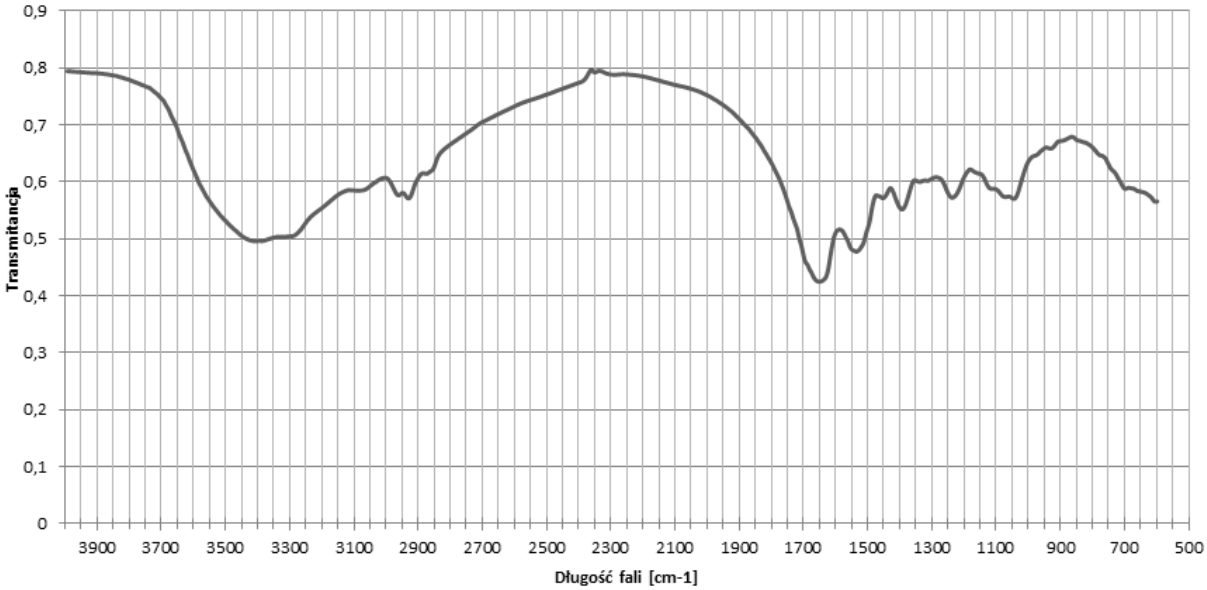
oceny skuteczności usuwania zanieczyszczeń z oczyszczanych materiałów uzyskany przesącz po myciu oraz śluz rybi poddano badaniom spektroskopii UV.

Drugi nurt badawczy dotyczył przeprowadzenia procesu recyklingu materiałowego tworzyw sztucznych zanieczyszczonych śluzem rybim z wykorzystaniem dodatku związków, zwanych absorberami zapachów. Recykling materiałowy realizowany był z użyciem linii wytłaczania z granulatorem. Procesowi homogenizacji zostały również poddane materiały niezabrudzone, które stanowiły próbki referencyjne w dalszych badaniach.

Otrzymane materiały zostały poddane analizie za pomocą ankiety wśród 30 osób, której celem była organoleptyczna ocena stopnia uciążliwości odoru w przetworzonych materiałach. Ankietę przeprowadzono bezpośrednio po procesie przetwarzania oraz po roku od zakończenia recyklingu. Ankietowani oceniali intensywność odoru w skali 1-10, gdzie wartość 10 odpowiadała maksymalnemu poziomowi intensywności odoru.

Analiza IR śluzu rybiego wykazała obecność następujących grup funkcyjnych w badanym materiale biologicznym (rys. 1):

- około 3200-3500 cm^{-1} obecne były drgania rozciągające pochodzące od ugrupowania O-H;
- około 2900 cm^{-1} obecne były drgania rozciągające pochodzące od ugrupowania C-H;
- około 1650 cm^{-1} obecne były drgania rozciągające pochodzące od ugrupowania N-H;
- około 1500 cm^{-1} obecne były drgania rozciągające pochodzące od ugrupowania N-O;
- około 1200 cm^{-1} obecne były drgania zginające pochodzące od ugrupowania C-N.



Rysunek 1. Widmo IR dla próbki śluzu rybiego

Porównanie uzyskanych widm UV próbek śluzu rybiego oraz przesączu po myciu zanieczyszczonych śluzem tworzyw wykazało, że najefektywniejsze mycie tworzyw sztucznych ze śluzu rybiego osiągnięto przy użyciu surfaktantu S. Zastosowany roztwór tego surfaktantu działa skuteczniej w porównaniu do komercyjnego detergentu. W tym zestawieniu najmniej zadowalające efekty uzyskano stosując w myciu wodę wodociągową bez dodatku surfaktantów (tabela 1).

Tabela 1. Analiza wyników badania spektroskopii UV

Środek myjący	Maksimum absorpcji	Absorbancja
Śluz rybi	263	1
Woda	260	0,90047
Płyn do mycia naczyń "Ludwik"	266	1,19892
Roztwór 0,2% przemysłowego środka myjącego	270	1,30216

Przeprowadzone badanie za pomocą ankiety dotyczącej oceny uciążliwości odoru ryb z przetwarzanych materiałów wykazało znaczące zróżnicowanie. Okazało się, że najmniej uciążliwym zapachem charakteryzowały się próbki, które zostały przetworzone z dodatkiem absorberów zapachu. Próbki te zostały ocenione na poziomie 1 w skali 1-10. Najgorsze efekty usuwania zapachów stwierdzono dla układów, w których proces neutralizacji zanieczyszczeń przeprowadzono z wykorzystaniem wody wodociągowej (poziom 4). Badanie przeprowadzone za pomocą ankiety jest techniką subiektywną, jednakże pozwala w stosunkowo prosty sposób monitorować uciążliwość odorów w recyklowanych wyrobach.

W pracy wykorzystano kilka metod usuwania zapachów z tworzyw polistyrenowych oraz polipropylenowych zanieczyszczonych śluzem rybim. Okazało się, że najlepsze efekty zauważono dla materiałów zawierających dodatek adsorbentów przeznaczonych do przetwarzania techniką wytłaczania. Usuwanie zanieczyszczeń z wykorzystaniem środków powierzchniowo-czynnych jest mniej efektywne, aczkolwiek zastosowanie surfaktantu S również można zaliczyć do stosunkowo skutecznych. Przeprowadzone badania sondażowe za pomocą ankiety pozwoliło na wstępne sklasyfikowanie otrzymywanych regranulatów w aspekcie skuteczności doboru technik usuwania zanieczyszczeń i odorów z wyrobów pochodzących z przemysłu rybnego. Jednocześnie, przeprowadzone badania stanowią cenny drogowskaz do opracowania technologii usuwania uciążliwych odorów z zanieczyszczonych odpadów przeznaczonych do procesu recyklingu.

Badania były finansowane z grantu Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DSPB/0703.

Literatura:

[1] J. Kijeński, A. K. Błędzki, R. Jeziórska (2014), *Odzysk i recykling materiałów polimerowych*, Wydawnictwo PWN, Warszawa

[2] D. Paukszta E. Markiewicz, A. Ostrowski, B. Doczekalska, M. Brzyska, M. Szostak, S. Borysiak (2015) *Recycling of lignocellulosics filled polypropylene composites. I. Analysis of thermal properties, morphology, and amount of free radicals.* Journal of Applied Polymer Science, 132, 41693-1 - 41693-9

[3] J. Diakun, (1998), Przegląd, systematyka i analiza metod mycia, Inżynieria Przetwórstwa Spożywczego, 5, 5-10, 2013

[4] S.D Changani, M.T Belmar–Beiny, P.J Fryer (1997), Engineering and chemical factors associated with fouling and cleaning in milk processing, Experimental Thermal and Fluid Science, 14, 392-406

[5] T. Piecuch i inni (2006), Produkcja i rozpylanie roztworów neutralizujących przykre zapachy w hali podczyszczalni ścieków Przedsiębiorstwa SUPERFISH, Rocznik Ochrona Środowiska, vol. 8, 239-261

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

ZASTOSOWANIE PRZETERMINOWANEJ KAWY NATURALNEJ JAKO ADSORBENTU JONÓW NIKLU I KADMU Z ROZTWORÓW WODNYCH

Daria Rosińska[1], Bożena Karbowska[2]*, Joanna Zembrzuska[2], Anna Parus[1]

[1]Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: bozena.karbowska@put.poznan.pl*

Metale ciężkie, stanowią zagrożenie dla środowiska i zdrowia człowieka. Wraz z intensywnie rozwijającym się przemysłem rośnie ich zawartość w wodach, glebach oraz powietrzu. Aby chronić środowisko przed negatywnym działaniem metali ciężkich wykorzystuje się wiele metod do ich usuwania, między innymi procesy adsorpcji, w których stosuje się różnego rodzaju materiały [1]. W ostatnich latach zwrócono uwagę na *low-cost* sorbenty, które mogą pochodzić z przemysłu, rolnictwa bądź są materiałami pochodzenia naturalnego [2,3]. Zazwyczaj stanowią one odpad dla jednej z gałęzi gospodarki, ale mogą być wykorzystane ponownie, jako adsorbenty. Materiały typu kora drzew, wytłoki owoców, łuski ziaren, torf znajdują zastosowanie do usuwania metali z roztworów wodnych, głównie przemysłowych strumieni odpadowych. Niektóre z nich są modyfikowane chemicznie lub termicznie do otrzymania struktury węgla aktywowanego. Ważne jest, żeby ocenić czy dana modyfikacja jest potrzebna czy też nie, ze względu na koszty i dodatkowe odpady, które są produkowane.

Podstawowymi czynnikami decydującymi o wyborze *low-cost* sorbentu są: technologiczna możliwość aplikacji oraz efektywność ekonomiczna. Oba czynniki mogą być związane z kosztem samego materiału. On sam powinien być tani i najlepiej jeśli występuje w dużej ilości w tej danej lokalizacji, gdzie ma być stosowany, aby koszty transportu nie zwiększały jego kosztu.

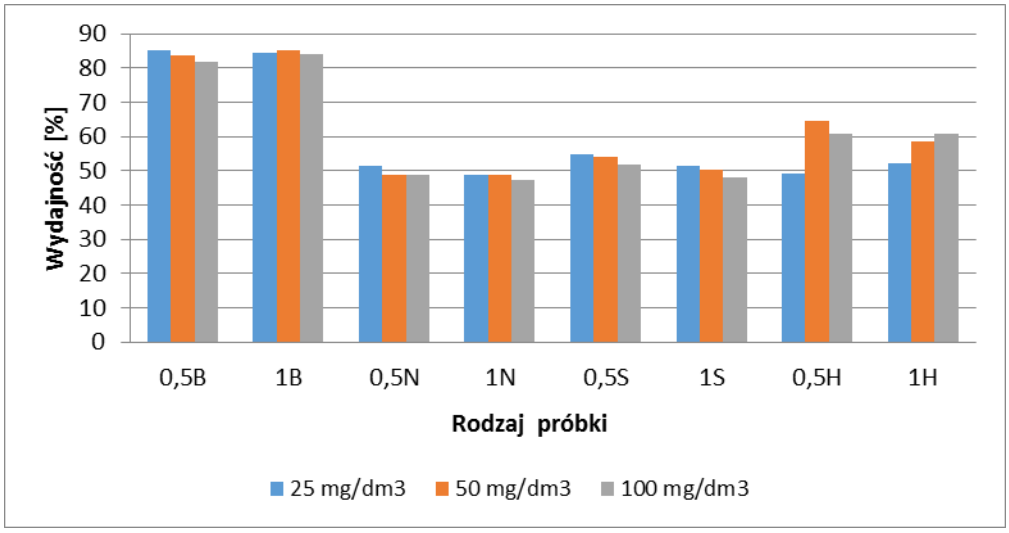
Stosując się do zasady najlepszego wykorzystania surowca w procesie, poszukiwane są korzystne ekonomicznie i wydajnościowo sposoby użycia odpadów powstałych podczas przetwarzania kawy. Niewątpliwie związane jest to ze światową produkcją kawy, która szacowana jest na 6 000 000 ton rocznie. Stąd też w literaturze pojawia się coraz więcej publikacji na temat wykorzystania odpadów kawowych w procesach adsorpcji związków szkodliwych z roztworów wodnych [4,5].

W pracy podjęto badania mające na celu ocenę zastosowania przeterminowanej kawy jak adsorbentu typu *low-cost* w procesach usuwania jonów niklu(II) i kadmu(II) z roztworów wodnych.

W badaniach wykorzystano przeterminowaną kawę firmy Jacobs, która była fabrycznie zmielona. Analizowany sorbent stanowiła kawa mielona, kawa po przemyciu woda destylowaną, oraz po przemyciu kwasami mineralnymi: azotowym(V) oraz siarkowym(VI).

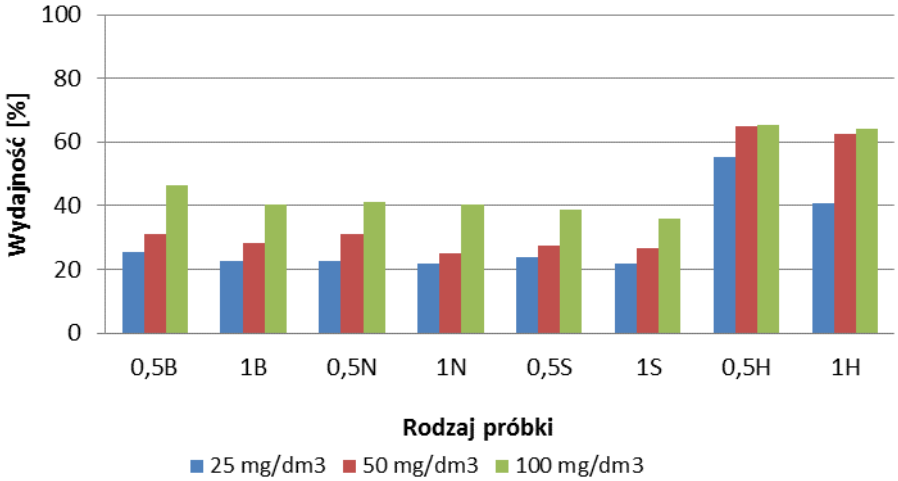
Pierwszym etapem badań było określenie wpływu czasu kontaktu roztworu wodnego z adsorbentami. Wykazano, iż optymalnym czasem kontaktu obu faz w przypadku adsorpcji jonów kadmu(II) było 0,5 godziny, natomiast dla jonów niklu(II) 3 godziny. Na wydajność adsorpcji jonów metali z roztworów wodnych mają istotny wpływ ilość zastosowanego adsorbentu oraz początkowe stężenie jonów metali. Wykazano, iż zwiększenie ilości sorbentu do 1 g nie wpływało znacząco na poprawę wydajności usuwania zarówno jonów kadmu(II) jak i jonów niklu(II) (Rys. 1 i Rys. 2). Zaobserwowano również, iż stężenie jonów kadmu(II) w fazie wodnej nie wpływa na wydajność procesu. Natomiast efektywność usuwania jonów kadmu(II) w istotny sposób zależała od rodzaju zastosowanego sorbentu. Mianowicie, najwyższą skuteczność adsorpcji jonów kadmu(II) wykazywał sorbent uzyskany z kawy naturalnej, natomiast przemycie kawy 15% roztworem kwasu mineralnego, a także wodą destylowaną spowodowało znaczne obniżenie wydajności adsorpcji tych jonów do około 50% (Rys. 1). Najlepsze efekty w usuwaniu

jonów kadmu(II) (85%) uzyskano przy zastosowaniu 1 g kawy naturalnej, bez modyfikacji z roztworu o stężeniu 25 mg/dm^3.



Rysunek 1. Wpływ ilości adsorbentu oraz stężenia jonów kadmu(II) na wydajność adsorpcji (B – kawa naturalna, bez modyfikacji; N – kawa przemyta kwasem azotowym; S – kawa przemyta kwasem siarkowym, H - kawa przemyta wodą destylowaną).

Nieco inną tendencję zaobserwowano w przypadku prowadzenia procesu usuwania jonów niklu(II) z roztworów wodnych. Wykazano, iż wydajność usuwanie jonów niklu(II) zależy od stężenia początkowego roztworu (Rys.2.). Po podwyższeniu stężenia z 25 do 100 mg/dm^3 wydajność wzrasta dwukrotnie z około 20 – 25% nawet do 40 – 45%. Natomiast ilość adsorbentu nie wpływa znacząco na efektywność procesu. W przypadku adsorpcji jonów niklu(II) największą wydajnością wyróżniła się sorbent uzyskany z kawy przemytej wodą. Maksymalna wydajność – 65%, osiągnięto podczas adsorpcji z roztworu o stężeniu 50 mg/dm^3 stosując 0,5 g adsorbentu.



Rysunek 2. Wpływ ilości adsorbentu oraz stężenia jonów niklu(II) na wydajność adsorpcji (B – kawa naturalna, bez modyfikacji; N – kawa przemyta kwasem azotowym; S – kawa przemyta kwasem siarkowym, H - kawa przemyta wodą destylowaną).

Dodatkowo przeprowadzono pomiar pH roztworów wodnych przed i po procesie adsorpcji. Badania te wykazały, iż pH roztworów wodnych po procesie adsorpcji obniża się, z pH = 5,96 przed adsorpcją do poziomu około pH 3 po modyfikacji z kwasem azotowym i około pH 2 w przypadku siarkowego. Jest to prawdopodobnie związane z uwalnianiem jonów wodorkowych z powierzchni sorbentów uzyskanych w wyniku przemycia kawy roztworami kwasów mineralnych.

Na podstawie widm w poczerwieni stwierdzono udział poszczególnych grup funkcyjnych biorących w procesie kompleksowaniu jonów metali. M.in. zanotowano zmianę intensywności oraz położenia grup funkcyjnych pochodzących od wiązań O-H w ugrupowaniu alkoholowym, fenolowym lub karboksylowym, a także C=O pochodzącym od grupy ketonowej, kwasowej lub estrowej.
Uzyskane wyniki potwierdzają skuteczność usuwania zanieczyszczenia jonami kadmu(II) i niklu(II) z roztworów wodnych. Przeterminowana zmielona kawa naturalna może być z powodzeniem stosowana jako adsorbent typu *low-cost*.

Badania zostały sfinansowane ze środków na działalność statusową nr 03/32/DSPB/0700 oraz 03/31/DSPB/0338.

Literatura:

[1] M. Ahmaruzzaman (2011) *Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals*, Advances in Colloid and Interface Science 166: 36-59.
[2] M. A. Barakat (2011) *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater*, Arabian Journal of Chemistry 4: 361-377.
[3] N. Azouaou, Z. Sadaoui, A. Djaafri, H. Mokaddem, (2010) *Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: equilibrium, kinetics and thermodynamics*, Journal of Hazardous Materials 184(1-3): 126-134.
[4] W.E. Oliveira, A.S. Franca. L.S. Oliveira. S.D. Rocha (2008) *Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions*, Journal of Hazardous Materials 152(3): 1073-1081.
[5] S.L. Huang. H.Y. Yen (2016) *Ni(II) removal from wastewater by solar energy-degreased spent coffee grounds*, Desalination and Water Treatment 57: 15049-15056.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

POMIARY LEPKOŚCI WZDŁUŻNEJ WODNYCH ROZTWORÓW SOLI SODOWEJ KARBOKSYMETYLOCELULOZY METODĄ KAPILARNEGO ZERWANIA WŁÓKNA

Sylwia Różańska*, Patrycja Komorowska, Jacek Różański

Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: Sylwia.Rozanska@put.poznan.pl*

Abstrakt: W pracy omówiono właściwości reologiczne wodnych roztworów soli sodowej karboksymetylocelulozy (Na-CMC) o zbliżonych średnich masach cząsteczkowych oraz trzech stopniach podstawienia (DS = 0,62; 0,79 i 1,04) w jednoosiowym przepływie rozciągającym. Pomiary zostały przeprowadzone przy użyciu reometru wzdłużnego, w którym lepkość wzdłużna jest wyznaczona w oparciu o pomiar czasu rozpadu kropli cieczy umieszczonej między dwoma płytkami (Capillary Breakup Extensional Rheometer, poducent Thermo Scientific). Uzyskane wyniki wskazują, że czas rozpadu, a co się z tym wiąże lepkość wzdłużna wzrasta ze spadkiem stopnia podstawienia polimeru. W wodnych roztworach Na-CMC o niskich stopniach podstawienia dochodzi do formowania się agregatów w wyniku powstawania wiązań wodorowych między łańcuchami polimeru. Tym samym, stosunkowo wysokie wartości lepkości wzdłużnej dla roztworów Na-CMC o DS 0,62 i 0,79 należy wiązać z występowaniem tego typu struktur.

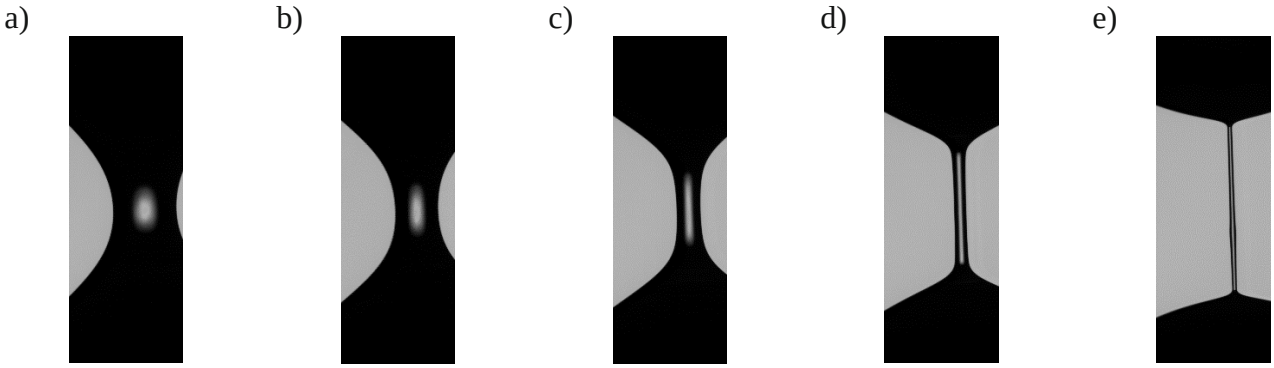
Sól sodowa karboksymetylocelulozy jest rozpuszczalną w wodzie pochodną celulozy, w której obecne są grupy CH_2COONa podstawione w pozycjach C-2, C-3 i/lub C-6 anhydro-D-glukozy [1,2]. Na-CMC jest białym, nietoksycznym, bezwonnym i ulegającym biodegradacji proszkiem. Biopolimer ten jest produkowany w bardzo dużych ilościach i posiada szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, takich jak: spożywczy, farmaceutyczny, kosmetyczny, papierniczy, ceramiczny i naftowy [3,4]. Na-CMC pełni rolę modyfikatora lepkości, stabilizatora emulsji oraz środka zagęszczającego, zatrzymującego i wiążącego wodę [4]. Jest także wykorzystywana w produkcji hydrożeli o biomedycznym zastosowaniu (nośniki leków, inżynieria tkankowa) [5].

Właściwości reologiczne wodnych roztworów Na-CMC w przepływie ścinającym są dobrze poznane, natomiast stosunkowo niewiele informacji opublikowano na temat ich właściwości w przepływie wzdłużnym (rozciągającym). Ich lepkość wzdłużna, podobnie jak mierzona w przepływie ścinającym, zależy nie tylko od średniej masy cząsteczkowej i rozkładu mas cząsteczkowych ale również od stopnia podstawienia [4].

Do dnia dzisiejszego opracowane zostały jedynie dwie metody pomiarowe, które można użyć do oceny lepkości wzdłużnej płynów o niskiej lepkości (≤ 1 Pa·s): urządzenie w którym występuje przepływ stagnacyjny między przeciwstawnymi dyszami oraz reometr w którym następuje kapilarny rozpad kropli płynu umieszczonego między dwoma płytkami. Wspomniane metody nie pozwalają wyznaczyć równowagowej wartości lepkości wzdłużnej, a służą jedynie do oceny jej wartości chwilowych (czasami zwanych pozornymi). Większość opublikowanych do tej pory wartości lepkości wzdłużnej wodnych roztworów Na-CMC zostały wyznaczone przy użyciu przepływu stagnacyjnego między przeciwstawnymi dyszami. Celem badań przedstawionych w tej pracy była ocena wpływu stopnia podstawienia polimeru na lepkość wzdłużną wodnych roztworów Na-CMC. Lepkość wzdłużną wyznaczano metodą kapilarnego rozpadu kropli.

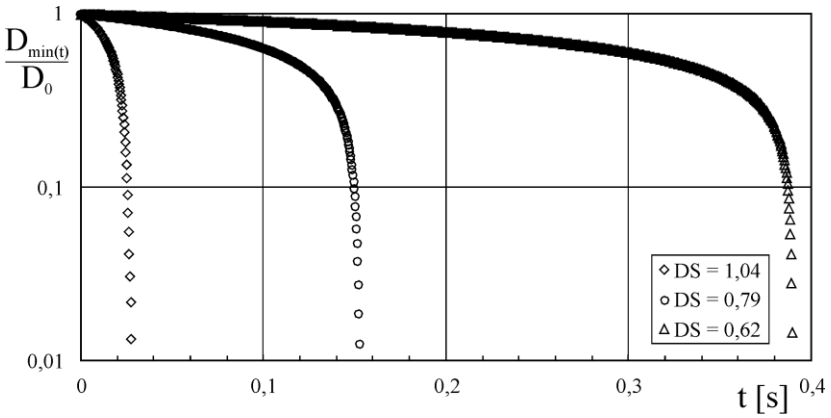
W badaniach wykorzystano Na-CMC (Sigma-Aldrich) o trzech różnych stopniach podstawienia (DS = 0,62; 0,79 i 1,04) i o zbliżonych średnich masach cząsteczkowych $M_w \approx 250{,}000$ g/mol. Stężenie polimeru w roztworach wynosiło 2,2%. Badania w przepływie wzdłużnym wykonano z użyciem reometru CaBER (Thermo Haake) wyposażonego w płytki o średnicy 4 mm. Odległość początkowa pomiędzy płytkami wynosiła 1.99 mm, a maksymalna 5,08 mm. Do rejestracji przebiegu procesu rozciągania włókna wykorzystano szybką kamerę. Uzyskane w ten sposób zdjęcia poddano obróbce w programie Matlab w celu określenia krawędzi włókna oraz średnicy minimalnej D_{min} (średnica włókna w jego środkowej części).

W celu określenia właściwości płynu w przepływie rozciągającym przy użyciu reometru CaBER jego próbka jest umieszczana między dwoma płytkami, po czym następuje gwałtowny ruch płytki górnej w wyniku czego następuje rozciągnięcie płynu. Następnie, rejestrujemy średnicę włókna w jego środkowej części (D_{min}) w funkcji czasu, aż do jego zerwania. Na rys. 1 przedstawiono przykładowe zdjęcia zmian kształtu włókna roztworu Na-CMC w funkcji czasu.



Rysunek 1. Obraz włókna roztworu Na-CMC o stopniu podstawienia 0,79 po 3 ms (a), 8 ms (b), 30 ms (c), 90 ms (d) i 148 ms (e)

Na rys. 2 przedstawiono zależność średnicy włókna D_{min} odniesionej do jego wartości początkowej D_0 w funkcji czasu. Czas t_b, po którym następuje zerwanie włókna rośnie wraz ze spadkiem wartości DS. Wzrost wartości t_b jest stosunkowo gwałtowny. Dla roztworów o DS 0,62; 0,79 i 1,04 wynosi on odpowiednio 28 ms, 153 ms i 390 ms.



Rysunek 2. Porównanie zależności D_{min}/D_0 w funkcji czasu t dla roztworów Na-CMC o różnych stopniach podstawienia

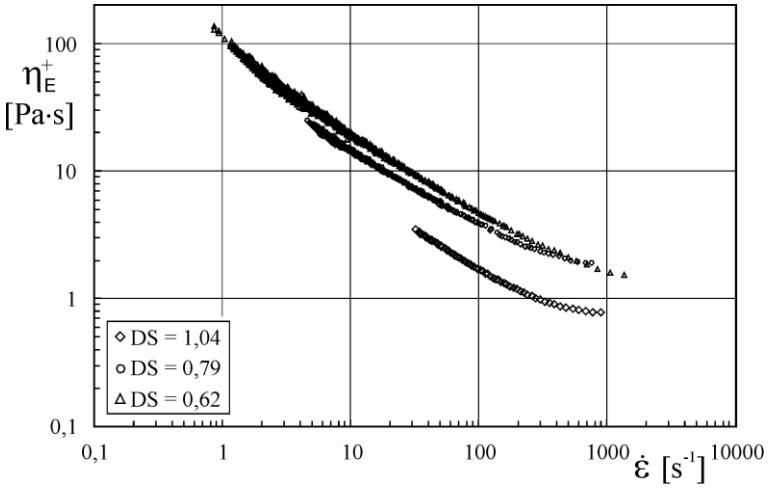
W oparciu o zależność $D_{min}/D_0 = f(t)$ możliwe jest obliczenie chwilowej wartości lepkości wzdłużnej:

$$\eta_E^+ = \frac{-\sigma}{dD_{min}/dt} \tag{1}$$

oraz szybkości rozciągania (szybkość wzdłużna)

$$\dot{\varepsilon} = -2\frac{d\ln\left(D_{\min}/D_0\right)}{dt} \tag{2}$$

gdzie: σ jest napięciem powierzchniowym. Dla użytych w badaniach roztworów Na-CMC napięcie powierzchniowe nie zależało od stopnia podstawienia i wynosiło 0,065 N/m. Zależność chwilowych wartości lepkości wzdłużnych od szybkości rozciągania dla roztworów Na-CMC o różnych stopniach podstawienia zostały przedstawione na rys. 3. We wszystkich przypadkach wartości η_E^+ maleją wraz ze wzrostem $\dot{\varepsilon}$. Jednocześnie chwilowe wartości lepkości wzdłużnej przy danej szybkości rozciągania wzrastają wraz ze spadkiem stopnia podstawienia.



Rysunek 3. Porównanie zależności $\eta_E^+ = f(\dot{\varepsilon})$ dla roztworów Na-CMC o różnych stopniach podstawienia

Z badań przeprowadzonych między innymi przez Xiquan i in. [6] i Kulicke i in. [7] wynika, że w wodnych roztworach Na-CMC o DS ≤ 0,82 dochodzi do formowania się agregatów, prawdopodobnie w wyniku powstania wiązań wodorowych między łańcuchami polimeru. Uformowanie się takich agregatów może być przyczyną wzrostu lepkości wzdłużnej ze spadkiem stopnia podstawienia. Przedstawione w tej pracy wyniki pomiarów chwilowych wartości lepkości wzdłużnej wyznaczone przy użyciu reometru CaBER potwierdzają nasze wyniki uzyskane przy użyciu urządzenia z przeciwstawnymi dyszami [6].

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DSPB/0702

Literatura:

[1] J. Chumee, D. Seeburin (2014) *Cellulose extraction from pomelo peel: synthesis of carboxymethyl cellulose*, International Scholarly and Scientific Research & Innovation 8(5) 435-437

[2] M. Ferro, F. Castiglione, W. Panzeri, R. Dispenza, L. Santini, HJ. Karlsson, PP. de Wit, A. Mele (2017) *Non-destructive and direct determination of the degree ofsubstitution of carboxymethyl cellulose by HR-MAS13C NMR spectroscopy*, Carbohydrate Polymers 169:16-22

[3] A. Benslimane, IM. Bahlouli (2016) *Thermal gelation properties of carboxymethyl cellulose and bentonite-carboxymethyl cellulose dispersions: Rheological considerations*, Applied Clay Science 132-133:702-710

[4] S. Różańska, J. Różański (2017) *Extensional flow of carboxymethylcellulose sodium salt measured on the opposed-nozzle device*, Soft Materials 15(4):302-31

[5] P. Komorowska, S. Różańska, J. Różański (2017) *Effect of the degree of substitution on the rheology of sodium carboxymethylcellulose solutions in propylene glycol/water mixtures*, Cellulose 24(10):4151-4162

[6] L. Xiquan , QU. Tingzhu, QI Shaoqu (1990) *Kinetics of the carboxymethylation of cellulose in the isopropyl alcohol system*, Acta Polymerica 41:220-222.

[7] WM. Kulicke, U Reinhardt, GG Fuller, O Arendt (1999) *Characterization of the flow properties of sodium carboxymethylcellulose via mechanical and optical techniques*, Rheologica Acta 38:26-33

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

WPŁYW MODYFIKACJI STOPU TI6AL4V KATIONEM 4-HYDROKSYMETYLOBENZENODIAZONIOWYM NA PRZYŁĄCZENIE WARSTWY POLIURETANOWEJ

Mariusz Sandomierski*[1], Tomasz Buchwald[2], Adam Patalas[3], Beata Strzemiecka[1], Adam Voelkel[1]

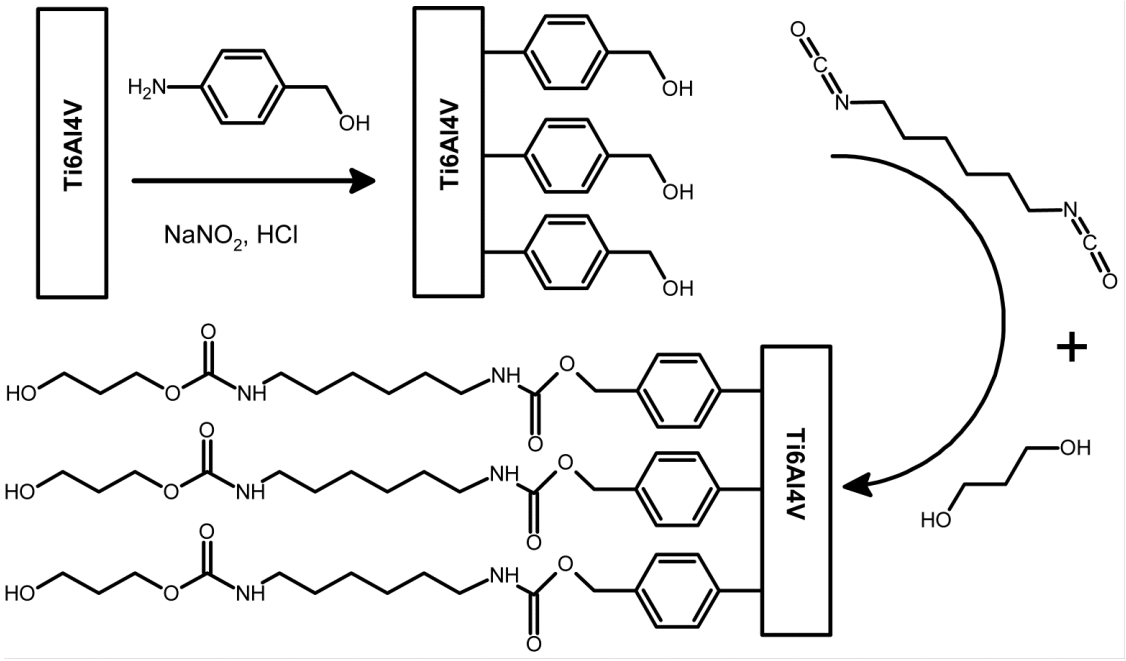
[1] *Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2]*Wydział Fizyki Technicznej, Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej, Piotrowo 3, 60-965 Poznań*
[3]*Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Instytut Technologii Mechanicznej, Piotrowo 3, 60-965 Poznań*
** e-mail: mariuszsandomierski@wp.pl*

Abstrakt: Stop tytanu Ti6Al4V jest powszechnie stosowany jako materiał w produkcji endoprotez. Wykazuje on dobre właściwości mechaniczne z wyłączeniem odporności na ścieranie. Modyfikacja powierzchni stopu, a następnie przyłączenie do powstałej warstwy organicznej polimeru może wpłynąć na poprawę odporności na ścieranie. Celem pracy była modyfikacja stopu tytanu przy użyciu kationu diazoniowego otrzymanego in situ, a następnie przyłączenie do uzyskanej warstwy organicznej warstwy polimerowej (poliuretanowej). Uzyskana warstwa została scharakteryzowana takimi technikami jak: spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia Ramana, kąt zwilżania. Zostały przeprowadzone także testy tribologiczne.

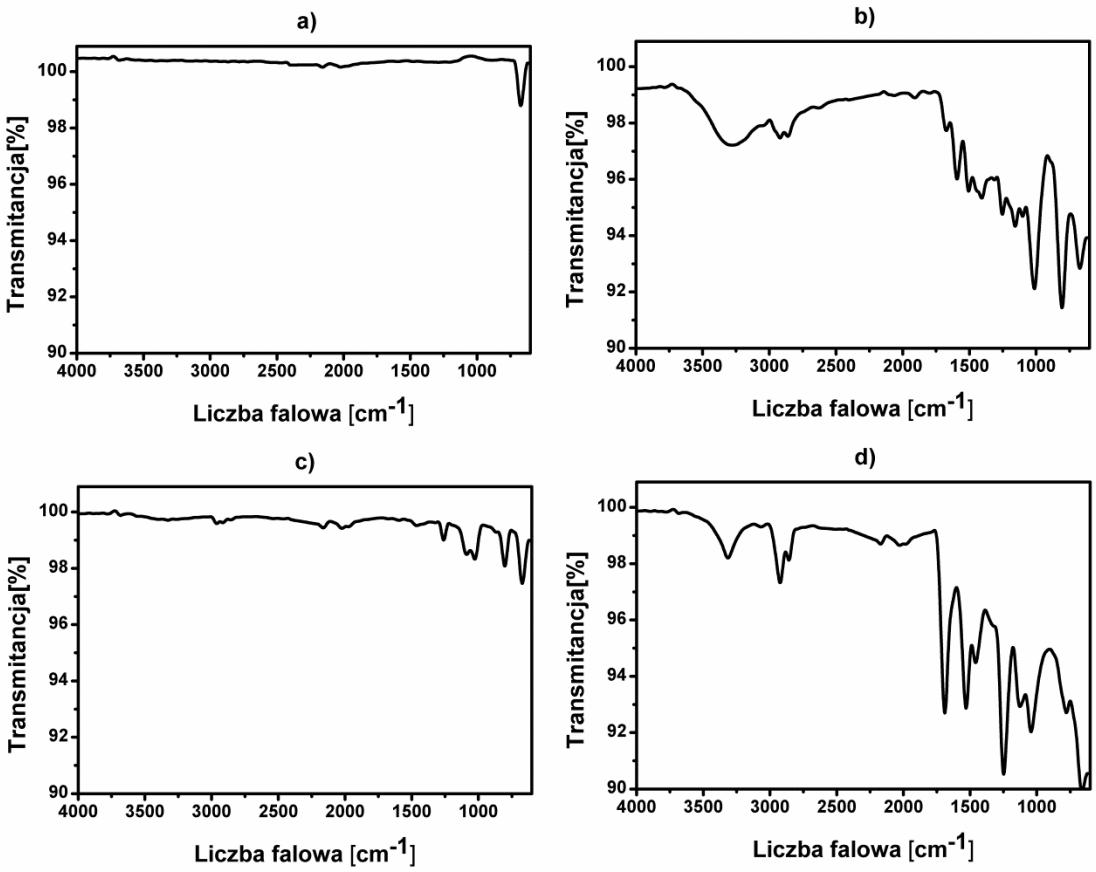
Stopy tytanu ze względu na ich właściwości są wykorzystywane w takich dziedzinach jak: przemysł ortopedyczny, stomatologiczny, chemiczny, motoryzacyjny i lotniczy [1]. Ze względu na zgodność biologiczną, odporność na korozję, a także niski moduł sprężystości porównywalny do ludzkiej kości są to materiały odpowiednie dla zastosowań biomedycznych [2]. Problemem podczas wykorzystywania tego typu stopów jest ich niska odporność na ścieranie. Ze względu na tą właściwość stosowanie tego typu stopów w częściach podatnych na tarcie jest ograniczone. Pomimo wielu przykładów modyfikacji powierzchni stopów tytanu opisanych w literaturze, takich jak fizyczne metody osadzania (implantacja jonów, natrysk plazmowy), jak również modyfikacje chemiczne (nawęglanie, azotowanie, borowanie) nadal nie posiadają one odpowiedniej odporności na ścieranie [3]. Problem ten może zostać rozwiązany poprzez modyfikację powierzchni stopu Ti6Al4V solą diazoniową w celu uzyskania warstwy organicznej, a następnie przyłączenie polimeru do otrzymanej warstwy.

Sole diazoniowe wykorzystuje się podczas modyfikacji powierzchni i zmiany właściwości fizykochemicznych takich materiałów jak: węgiel, metale, tlenki metali, które są stosowane w medycynie, elektronice i ochronie środowiska [4-7]. Związki diazoniowe były wcześniej wykorzystywane w modyfikacji powierzchni do której następnie przyłączano poliuretany [8]. Sole diazoniowe były także wykorzystywane do modyfikacji stopów tytanu. Warstwa organiczna posiadająca ugrupowania hydroksylowe uzyskana podczas modyfikacji w temperaturze 50°C pokrywa całą powierzchnię stopu Ti6Al4V i może zostać do niej przyłączony poliuretan [9].

Celem pracy była modyfikacja powierzchni stopu tytanu Ti6Al4V kationem 4-hydorksymetylobenzenodiazonowym otrzymywanym in situ i przyłączenie poliuretanu do uzyskanej warstwy organicznej (Rysunek 1). Uzyskane warstwy zostały scharakteryzowane takimi technikami jak: spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia Ramana, kąt zwilżania.



Rysunek 1. Schemat otrzymywania warstwy organicznej na powierzchni stopu tytanu Ti6Al4V



Rysunek 2. Widma FTIR: a) stop tytanu Ti6Al4V, b) stop tytanu Ti6Al4V modyfikowany kationem 4-hydroksymetylobenzenodiazoniowym, c) stop tytanu Ti6Al4V z przyłączoną warstwą poliuretanową, d) stop tytanu Ti6Al4V modyfikowany kationem 4-hydroksymetylobenzenodiazoniowym i przyłączoną warstwą poliuretanową

Uzyskane wyniki wskazują na skuteczność modyfikacji przy użyciu soli diazoniowej. Na widmach widoczne są charakterystyczne dla pierścieni aromatycznych pasma, które występują w warstwie organicznej po modyfikacji (Rysunek 2b). Widoczny jest także wpływ warstwy arylowej na przyłączenie się do stopu polimeru. W przypadku próbki niemodyfikowanej solą diazoniową nie zauważono znaczących zmian na powierzchni stopu po przyłączeniu polimeru co świadczy o nieskuteczności tego

procesu (Rysunek 2c). Na widmie materiału, który został zmodyfikowany, a następnie został do niego przyłączony polimer widoczne są charakterystyczne pasma (~1700cm^{-1}) wskazujące na występowanie na jego powierzchni warstwy poliuretanowej (Rysunek 2d). Po przyłączeniu polimeru do modyfikowanej powierzchni wzrasta także intensywność pasm związanych z występowaniem grup metylenowych. Zarówno na widmach dla stopu modyfikowanego jak i modyfikowanego z przyłączoną warstwą poliuretanową widoczne są pasma (3200-3300 cm^{-1}), które potwierdzają występowanie grup OH na powierzchni materiału. Kąt zwilżania wyznaczony dla czystego stopu i stopu modyfikowanego z przyłączonym polimerem wskazują na zmianę wartości z 90° na 70°. Zmiana ta jest korzystna ponieważ powierzchnie średnio hydrofilowe są wskazane w zastosowaniach biomedycznych. Testy tribologiczne wskazują na brak zmian w właściwościach mechanicznych badanego materiału po modyfikacji i przyłączeniu warstwy polimerowej w odniesieniu do czystego stopu. Jednakże, mimo braku zmian w właściwościach trybologicznych stopu, uzyskana warstwa pokrywająca stop może wpłynąć na zmniejszenie się ilości uwalnianego do organizmu wanadu, który jest czynnikiem chorobotwórczym.

Finansowanie: Praca ta została sfinansowana z projektu PUT 03/32/DS-PB/0700.

Literatura:

[1] D. G. Bansala, O. L. Eryilmazb, P. J. Blaua, (2011) *Surface engineering to improve the durability and lubricity of Ti-6Al-4V alloy*, Wear 271:2006-2015.
[2] Y. Luo, L. Yang, M. Tian (2013) *Influence of bio-lubricants on the tribological properties of Ti6Al4V alloy* Journal of Bionic Engineering 10:84-89.
[3] T. Morita, K. Asakura, C. Kagaya, (2014) *Effect of combination treatment on wear resistance and strength of Ti-6Al-4V alloy*, Materials Science and Engineering A 618:438-446.
[4] C. A. Dyke, J. M. Tour, (2004) *Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Materials Applications*, The Journal of Physical Chemistry A, 108:11151-11159.
[5] M. Toupin, D. Belanger, (2007) *Thermal Stability Study of Aryl Modified Carbon Black by in Situ Generated Diazonium Salt*, The Journal of Physical Chemistry C 111:5394-5401.
[6] L. Laurentius, S. R. Stoyanov, S. Gusarov, A. Kovalenko, R. Du, G. P. Lopinski, M. T. McDermott, (2011) *Diazonium-Derived Aryl Films on Gold Nanoparticles: Evidence for a Carbon–Gold Covalent Bond*, ACS Nano 5:4219-4227.
[7] N. Griffete, R. Ahmad, H. Benmehdi, A. Lamouri, P. Decorse, C. Mangeney, (2013) *Elaboration of hybrid silica particles using a diazonium salt chemistry approach*, Colloids Surfaces A 439:145-150.
[8] S. Han, B. C. Chun, (2014) *Preparation of polyurethane nanocomposites via covalent incorporation of functionalized graphene and its shape memory effect*, Composites Part A 58:65-72.
[9] M. Sandomierski, T. Buchwald, B. Strzemiecka, A. Voelkel, (2018) *Modification of Ti6Al4V surface by diazonium compounds*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 191:27–35.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

WPŁYW POCHODNYCH TOKOFEROLU NA WŁAŚCIWOŚCI BŁON BIOLOGICZNYCH W UKŁADACH MODELOWYCH

Grażyna Neunert[1]*, Przemysław Siejak[1], Maciej Jarzębski[1], Mikołaj Kościński[1,2], Krzysztof Polewski[1]

[1] Katedra Fizyki i Biofizyki, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań
[2] Centrum NanoBioMedyczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań
** e-mail: grazyna.neunert@up.poznan.pl*

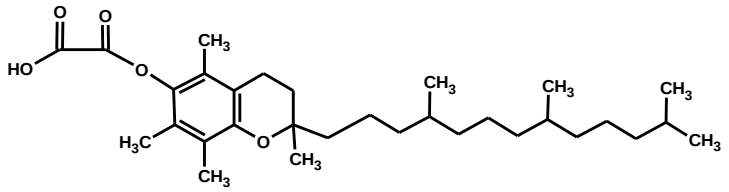
Abstrakt: Przeciwutleniacze obecne w błonie komórkowej mają istotny wpływ na jej podstawowe właściwości mechaniczne,. Ponadto, związki te wspomagają leczenie wielu chorób, w tym nowotworowych. Jednym z podstawowych przeciwutleniaczy obecnym w codziennej diecie, m.in. w suplementach, jest witamina E, zawierająca mieszaninę tokoferoli. Zarówno tokoferole, jak i ich pochodne modyfikują właściwości mechaniczne błony komórkowej, przy czym w wielu przypadkach obserwowany jest znacznie silniejszy wpływ pochodnych tokoferolu niż samego tokoferolu. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań wpływu obecności szczawianu tokoferolu na właściwości mechaniczne błon biologicznych, uformowanych w postaci liposomów. Na podstawie zarejestrowanych stacjonarnych widm fluorescencji sond molekularnych oraz sygnałów SAXS stwierdzono, że obecność szczawianu tokoferolu w membranie prowadzi do wzrostu jej płynności.

Jednym z podstawowych przeciwutleniaczy obecnych w codziennej diecie, a także stosowanych jako farmaceutki i parafarmaceutyki jest witamina E. Powszechnie uznaje się, że zawarta w niej mieszanina tokoferoli pełni funkcje ochronne, a także wspomaga leczenie wielu chorób, w tym nowotworowych. Ponadto, udowodniono, że obecność witaminy E w błonach komórkowych wspomaga ich odbudowę [1,2]. Wśród mieszaniny tokoferoli zawartych w witaminie E, największa frakcję stanowi DL-α-tokoferol. Mechanizm działania przeciwutleniaczy, w tym tokoferoli zawartych w witaminie E związany jest z wiązaniem wolnych rodników, w wyniku czego ulegają one utlenieniu, a tym samym przestają pełnić funkcje ochronne. W celu ponownej ich aktywacji, konieczna jest ich neutralizacja przez inne przeciwutleniacze (np. witaminy A, C itp.).

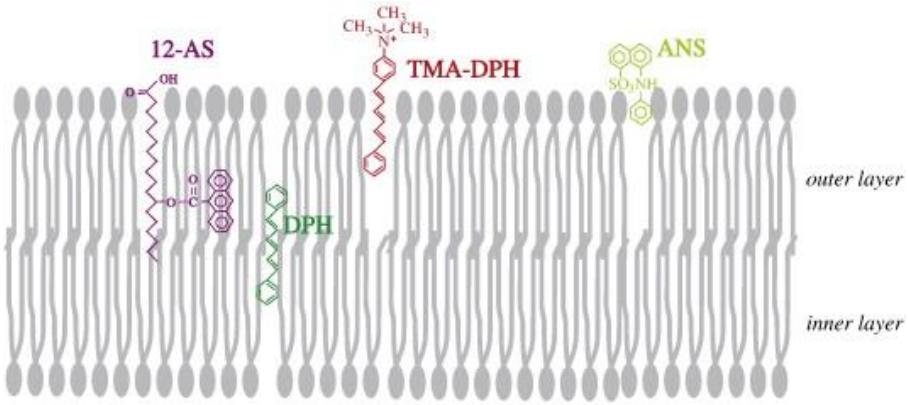
Właściwości fizyczne i aktywność tokoferoli silnie zależą od warunków otoczenia. Efektywność działania tokoferoli zależy także od ich dystrybucji w organizmie i jest ograniczona ze względu na słabą rozpuszczalność tych składników w wodzie (poniżej 0,1 mg/ml), roztworach wodnych i płynach ustrojowych, co wpływa na niewielki stopień ich przyswajania [3]. Mając na celu zarówno wzrost stopnia rozpuszczalności w wodzie, jak i zwiększenie bioaktywności witaminy E wykorzystuje się głównie chemicznie modyfikowane pochodne tokoferoli [4]. Mechanizmy i efekty działania tokoferoli i ich pochodnych, w znacznej mierze są zależne od miejsca lokalizacji tych składników w błonie komórkowej. Oddziaływania tych związków z najbliższym otoczeniem, mogą z kolei prowadzić do modyfikacji właściwości mechanicznych membrany (sztywności, płynności, przepuszczalności).

Na podstawie wcześniejszych badań, stwierdzono, że wprowadzenie do modelu błony biologicznej pochodnych tokoferolu, prowadzi do silniejszych zmian właściwości mechanicznych membrany, niż ma to miejsce w przypadku DL-a-tokoferolu [4,5]. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań, mających na celu określenie wpływu obecności szczawianu tokoferolu w dwuwarstwie lipidowej, na sztywność membrany. W tym celu posłużono się znacznikami fluorescencyjnymi, które wbudowują się w różne obszary błony lipidowej. Użytymi sondami były: ANS (8-Anilino-1-naphthalenesulfonic acid), DPH (1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatriene) oraz TMA-DPH (N,N,N-Trimethyl-4-(6-phenyl-1,3,5-hexatrien-1-yl)phenylammonium p-toluenesulfonate). Struktura badanej pochodnej tokoferolu została przedstawiona

na rysunku 1, natomiast struktury użytych sond, wraz ze wskazaniem miejsc, w których sondy te wbudowują się w warstwę lipidową zaprezentowano na rysunku 2 [6].



Rysunek 1. Struktura szczawianu tokoferolu



Rysuenk 2. Struktury i miejsca wbudowywania się sond fluorescencyjnych w strukturę błony [6]

Jako modelu błony komórkowej użyto liposomów zbudowanych z fosfolipidów zawierających nienasycone kwasy tłuszczowe (DPPC-1,2-Dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine).
W celu zbadania wpływu obecności szczawianu tokoferolu w dwuwarstwie lipidowej na właściwości mechaniczne tej warstwy, zarejestrowano widma emisji fluorescencji każdej z ww. sond fluorescencyjnych, dla różnego udziału szczawianu w membranie, tj. dla 2mol%, 5mol%, 10mol% oraz 20mol%. Badania uzupełniono rejestracją rozproszeń promieniowania rentgenowskiego (SAXS) przez liposomy, w których strukturę wbudowano szczawian tokoferolu w ww. stosunkach. Jako odnośnika, użyto liposomów DPPC niezawierających w swojej strukturze żadnych substancji modyfikujących właściwości dwuwarstwy lipidowej. Oceny sztywności i płynności błon dokonano na podstawie analiz przesunięcia pasm emisji fluorescencji sond umieszczonych w dwuwarstwach lipidowych [6,7], oraz obliczone w oparciu o sygnały SAXS grubości dwuwarstw [8,9]. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem udziału szczawianu tokoferolu, pasmo emisji ANS ulega znacznemu przesunięciu w stronę krótkofalową, natomiast pasma pozostałych sond fluorescencyjnych przesuwają się w stronę długofalową, przy czym przesunięcia te są znacznie mniejsze. Wielkość przesunięć pasm poszczególnych znaczników fluorescencyjych korelują z położeniem fluoroforów w membranie. Największe przesunięcia zarejestrowano w przypadku ANS, tj. znacznika którego fluorofor znajduje się najbliżej środowiska wodnego, przy powierzchni membrany. Najmniejsze przesunięcia zaobserwowano dla DPH, tj. znacznika lokującego się części hydrofobowej dwuwarstwy.. Ponadto, stwierdzono że wraz ze wzrostem zawartości badanej pochodnej tokoferolu w membranie, zwiększeniu ulega grubość dwuwarstwy lipidowej. W oparciu o zarejestrowane zmiany widm emisji ANS oraz uzyskane grubości membrany, można przypuszczać, iż obecność szczawianu tokoferolu w dwuwarstwie lipidowej skutkuje obniżeniem sztywności błony. W konsekwencji możliwe jest wnikanie wody w początkowo hydrofobowy region dwuwarstwy lipidowej, prowadzące do zmniejszenia wzajemnych oddziaływań pomiędzy hydrofobowymi łańcuchami fosfolipidów, i w konsekwencji do wzrostu grubości dwuwarstwy.

Literatura:

[1] A.C. Howard, A.K. McNeil., P. McNeil (2011) *Promotion of Plasma membrane repair by vitamin E*, Nature Communications 2: article number 597 (published online)

[2] J.J Thiele, S. Ekanayake-Mudiyanselage (2007) *Vitamin E in human skin: organ-specific physiology and considerations for its use in dermatology*, Mol. Aspects Med. 28:646–667

[3] C. Nielsen, A. Mullertz, T Norling, H.G Kristensen (2001), *The effect of α-tocopherol on the in vitro solubilisation of lipophilic drugs*, Int. J. Pharm., 222(2):217-224

[4] G. Neunert, P. Polewski, M. Markiewicz, P. Walejko, S. Witkowski, K. Polewski (2010) *Partition of tocopheryl glucopyranoside into liposome membranes studied by fluorescence methods*, Biophysical Chemistry 146:92–97

[5] G. Neunert, P. Siejak, P. Walejko., S. Witkowski, K. Polewski (2016) *Effect of alpha-tocopherol esters on physical properties of DPPC liposomes. A DPH fluorescence anisotropy study*, Current Topics in Biophysics, 39 (suppl A):19-20

[6] A. Marczak (2009) *Fluorescence anisotropy of membrane fluidity probes in human erythrocytes incubated with anthracyclines and glutaraldehyde*, Bioelectrochem., 74(2):236-239

[7] O.K Gasymov, B.J Glasgow (2007) *ANS fluorescence: Potential to augment the identification of the external binding sites of proteins*, Biochimica et Biophysica Acta 1774:403–411

[8] D.I . Svergun, M.H.J . Koch, P.A. Timmins, R.P May *Small Angle X-Ray and Neutron Scattering from Solutions of Biological Macromolecules*, Oxford Science Publications

[9] P.V. Konarev, V.V. Volkov, A.V. Sokolova, M.H.J. Koch, D.I. Svergun (2003) *PRIMUS - a Windows-PC based system for small-angle scattering data analysis*, J Appl Cryst. 36:1277-1282

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

PREPARATYKA ORAZ CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA UKŁADÓW HYBRYDOWYCH PbO-LIGNINA

Tadeusz J. Szalaty*, Natalia Sikorska, Łukasz Klapiszewski, Teofil Jesionowski

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej Wydział Technologii Chemicznej,
Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: tadeusz.h.szalaty@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Lignina generowana jest w dużych ilościach przy okazji produkcji papieru. Biopolimer ten zyskuje aktualnie na znaczeniu, szczególnie dzięki prowadzonym badaniom, poszerzającym spektrum jego zastosowań. W tym aspekcie szczególną uwagę należy zwrócić na ciecze jonowe. Z powodzeniem mogą one posłużyć nie tylko jako czynnik umożliwiający jej wyodrębnienie z biomasy, ale również mogą umożliwić na aktywację biopolimeru lub jego depolimeryzację. Zmodyfikowana z ich udziałem lignina może charakteryzować się zwiększoną ilością grup karbonylowych, które mają istotne znaczenie w zastosowaniach elektrochemicznych. Tak zaproponowany kierunek wykorzystania ligniny można ugruntować przeprowadzając połączenie z PbO. Związek ten jest relatywnie tani i powszechnie stosowany, co argumentuje jego wybór.

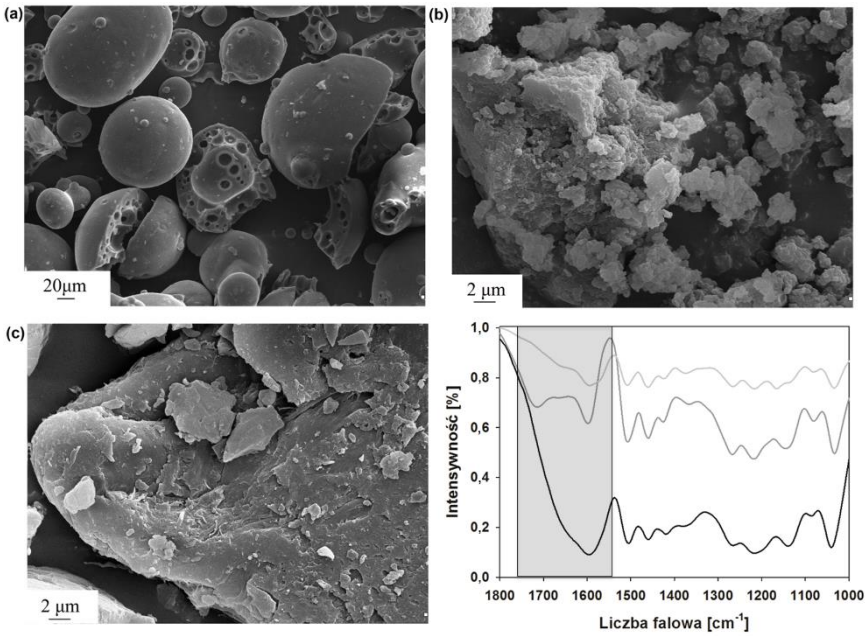
Aktualne trendy panujące w chemii oraz technologii chemicznej ukierunkowane są na otrzymywanie proekologicznych materiałów znajdujących wszechstronne zastosowanie. W nurt ten idealnie wpisuje się preparatyka nowatorskich układów hybrydowych wykorzystujących naturalnie dostępne surowce [1]. Sytuacja taka motywuje wielu naukowców do zainteresowania się ligniną oraz jej pochodnymi, które powstają w dużych ilościach jako produkt uboczny produkcji papieru [1-3]. Biopolimer ten zbudowany jest z połączenia trzech podstawowych monomerów: alkoholu *p*-kumarylowego, alkoholu koniferylowego oraz alkoholu synapinowego [1-3]. Jednostki te połączone są pomiędzy sobą różnorodnymi wiązaniami typu węgiel-węgiel lub eterowymi. Ponadto promującym aspektem wykorzystania ligniny jest jej bogato rozwinięta w grupy funkcyjne struktura powierzchni [1-3], gdzie szczególną rolę odgrywają grupy karbonylowe, które uczestniczą w transporcie elektronów w materiałach o zastosowaniu elektrochemicznym [4]. Co więcej grupa ta zwiększa reaktywność (powinowactwo) do związków nieorganicznych lub organicznych w celu otrzymania nowatorskich materiałów hybrydowych [1]. Jakkolwiek ilość grup karbonylowych jest uwarunkowana gatunkiem rośliny oraz metodą jej pozyskania, tak też można ją zwiększyć przeprowadzając aktywację powierzchni z zastosowaniem utleniaczy [1]. W tym celu zastosowyać można cieszące się coraz większą popularnością ciecze jonowe [5]. Związki te wykazują szereg ciekawych właściwości, dzięki czemu mogą z powodzeniem zostać wykorzystane nie tylko jako medium reakcyjne, ale także jako katalizatory czy czynniki aktywujące [6]. Przywołane „zielone rozpuszczalniki" można także użyć w przetwórstwie biomasy lub całkowitej depolimeryzacji ligniny [5]. Zaktywowany biopolimer można wykorzystać w preparatyce materiałów hybrydowych o funkcjonalnym zastosowaniu [1].

Tlenek ołowiu(II) jest szeroko stosowany w elektrochemii, szczególnie w produkcji ołowiowych akumulatorów kwasowych. Przemawia za tym niski koszt otrzymania tego tlenku. Pewnym ograniczeniem jest niestety krótki czas cyklu życia elektrody ołowianej [7]. Z tego względu wydaje się być interesującym połączenie tych elektrochemicznie aktywnych, a przy tym tanich związków w nowatorski materiał hybrydowy PbO-lignina.

W toku przeprowadzonych badań wykorzystano metanosulfonian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([BMIM][$MeSO_3$] – Sigma-Aldrich) oraz wodorosiarczan(VI) trietyloamoniowy ([Et_3HN][HSO_4] –

syntetyzowany wg [8]) do aktywacji struktury ligniny Krafta (Sigma-Aldrich). Proces modyfikacji biopolimeru realizowano w temperaturze 60 °C przez 1 h. Następnie zadozowano 0,01 M kwas chlorowodorowy, w celu wyodrębnienia zaktywowanego biopolimeru. Otrzymany produkt po kilkukrotnym wirowaniu, przemywaniu oraz wysuszeniu poddano dalszym analizom fizykochemicznym (SEM (mikroskop elektronowy EVO40, Zeiss) oraz FTIR (spektrofotometr VERTEX 70, Bruker)). Następnie zmodyfikowaną ligninę wykorzystano w preparatyce nowatorskiego materiału hybrydowego PbO-lignina. Połączenie zrealizowano metodą mechaniczną, poprzez ciągłe ucieranie przez 1 h w ucieraku moździerzowym (RM 200, Retsch) odpowiedniej ilości aktywowanej ligniny z komercyjnie dostępnym tlenkiem ołowiu(II) (Sigma-Aldrich). Poprawność syntezy potwierdzono na podstawie analizy FTIR. Ponadto oceniono charakterystykę elektrochemiczną materiału poprzez wyznaczenie potencjału dzeta w zadanym zakresie pH (aparat Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd.).

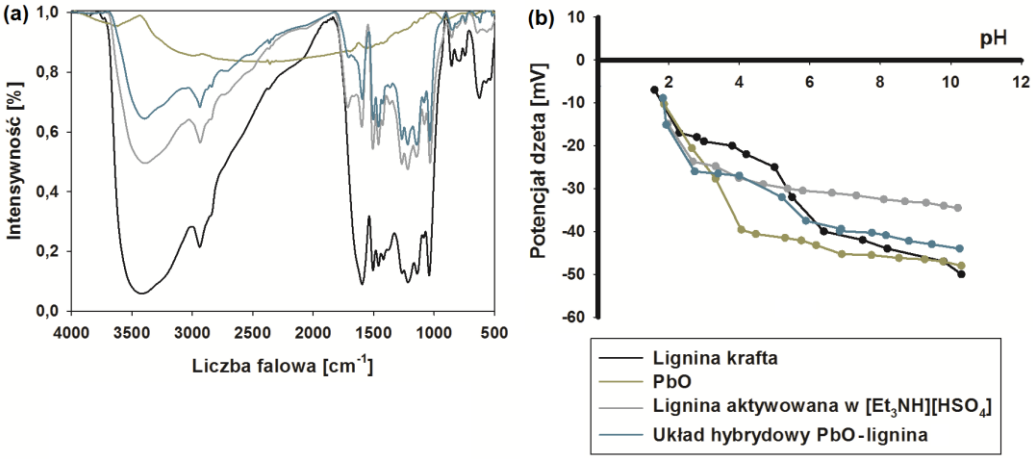
Na rysunku 1a zaprezentowano zdjęcie SEM ligniny Krafta, która charakteryzuje się dużymi cząstkami o sferycznym kształcie. Znacząco inny obraz zarejestrowano dla próbek aktywowanych w wybranych cieczach jonowych (rys. 1b i c). Cząstki zmodyfikowanych lignin mają nieregularny kształt i mniejszy rozmiar. Ponadto zaobserwować można, że zastosowanie cieczy jonowej $[Et_3NH][HSO_4]$ umożliwiło na otrzymanie cząstek najmniejszym rozmiarze oraz „kalafiorowatym kształcie", co pośrednio może potwierdzić poprawność przeprowadzonej aktywacji. Obserwację tę potwierdza przeprowadzona analiza FTIR, dzięki której zarejestrowano widma dla ligniny Krafta oraz modyfikowanych odpowiedników (rys. 1d). Ponownie dla produktu aktywacji w $[Et_3NH][HSO_4]$ (ciemnoszara linia) zaobserwować można wyizolowane pasmo grupy karbonylowej, które jest znacznie bardziej intensywne niż w przypadku produktu otrzymanego w $[BMIM][MeSO_3]$ (szara linia). W przypadku ligniny Krafta zarejestrowane intensywne pasmo powstało w wyniku nałożenia silnego sygnału pochodzącego od drgań pierścienia aromatycznego.



Rysunek 1. Zdjęcia SEM ligniny Krafta (a) oraz lignin aktywowanych w $[Et_3NH][HSO_4]$(b) i $[BMIM][MeSO_3]$ (c); widma FTIR ligniny Krafta (linia czarna), biopolimeru modyfikowanego w $[Et_3NH][HSO_4]$(linia ciemnoszara) i $[BMIM][MeSO_3]$ (linia szara)

Na widmie (rys. 2a) tlenku ołowiu(II) w analizowanym zakresie liczby falowej nie zarejestrowano wyraźnych pasm grup funkcyjnych. Natomiast w przypadku materiału hybrydowego PbO-lignina zaobserwowano spadek intensywności pasma grupy karbonylowej. Dzięki czemu można wnioskować, że otrzymany materiał połączono w efektywny sposób. Rysunek 2b przedstawia wyznaczone krzywe zmiany

potencjału dzeta w analizowanym zakresie pH. Zaobserwowano, że wszystkie badane próbki są stabilne elektrokinetycznie. Ponadto zauważono, że materiał hybrydowy PbO-lignina charakteryzuje się porównywalną stabilnością jak lignina Krafta oraz tlenek ołowiu(II).



Rysunek 2. (a) Widma FTIR wykonane dla PbO, ligniny Krafta, produktu aktywowanego w $[Et_3NH][HSO_4]$ oraz materiału hybrydowego PbO-lignina oraz (b) krzywe potencjału dzeta od pH wyznaczone dla PbO, ligniny Krafta, zmodyfikowanego biopolimeru oraz otrzymanego materiału hybrydowego

Zaproponowana metoda aktywacji ligniny Krafta wybranymi cieczami jonowymi umożliwiła na zwiększenie ilości grup karbonylowych, co zaobserwowano na zarejestrowanych widmach FTIR. Ponadto zastosowanie czynników aktywujących wpłynęło także na morfologię struktury biopolimeru. Produkt otrzymany w $[Et_3NH][HSO_4]$ charakteryzował się odpowiednimi cechami przemawiającymi za połączeniem go w układ hybrydowy z tlenkiem ołowiu(II). Efektywność przeprowadzonej syntezy oceniono za pomocą analizy FTIR, gdzie zaobserwowano zmiany intensywności pasm grup funkcyjnych prekursorów. Ocena stabilności elektrokinetycznej otrzymanych produktów była możliwa dzięki wyznaczeniu potencjału dzeta. Wszystkie badane próbki były stabilne elektrokinetycznie w badanym zakresie pH. Niska wartość wyznaczonego parametru, świadczy o ujemnym ładunku zorientowanym na powierzchni zmodyfikowanej ligniny oraz materiału hybrydowego. Rezultat ten pozwala zakwalifikować analizowane materiały do dalszych badaniach elektrochemicznych.

Podziękowania: Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2016-2019 nr projektu IP2015 032574 (Iuventus Plus).

Literatura:

[1] T. Jesionowski, M. Wysokowski, Ł. Klapiszewski (2017) *Zaawansowane materiały hybrydowe: teraźniejszość i przyszłość,* Przemysł Chemiczny 96(1): 133-138

[2] F.G. Calvo-Flores, J.A. Dobado (2010) *Lignin as renewable raw material*, ChemSusChem 3: 1227-1235

[3] M. Zheng, J. Chen, Y. Shi, Y. Li, Y. Yin, D. Yang, Y. Luo, D. Pang, X. Xu, W. Li, J. Ni, Y. Wang, Z. Wang, Y. Li (2017) *Manipulation of lignin metabolism by plant densities and its relationship with lodging resistance in wheat*, Scientific Reports 7: 41805-41817

[4] G. Milczarek, O. Inganas (2012) *Renewable cathode materials from biopolymer/conjugated polymer interpenetrating networks*, Science 335: 1468-1471

[5] G. Chatel, R.D. Rogers (2014) *Oxidation of lignin using ionic liquids—An innovative strategy to produce renewable chemicals*, Sustainable Chemistry & Engineering 2: 322-339

[6] N.V. Plechkova, K.R. Seddon (2008) *Applications of ionic liquids in the chemical industry*, Chemical Society Reviews 37: 123-150

[7] W.G. Pell, B.E. Conway (2004) *Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes*, Journal of Power Sources 136: 334-345

[8] R. Prado, A. Brandt, X. Erdocia, J. Hallet, T. Welton, J. Labidic (2015) *Lignin oxidation and depolymerisation in ionic liquids*, Green Chemistry 18: 834-841

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

AKTYWNE FOTOKATALIZATORY TiO_2-ZrO_2 FORMOWANE METODĄ MIĘKKIEGO ODWZOROWANIA

Katarzyna Siwińska-Stefańska[1]*, Magdalena Czaban[1], Adam Piasecki[2], Teofil Jesionowski[1]

[1] *Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2] *Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Poznańska, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, ul. Jana Pawła II 24, 60-965 Poznań*
**e-mail: katarzyna.siwinska-stefanska@put.poznan.pl*

Abstrakt: Prezentowane badania dotyczą syntezy układów tlenkowych TiO_2-ZrO_2 z wykorzystaniem metody miękkiego odwzorowania, realizowanej w obecności kopolimeru trójblokowego Pluronic® P123, z dodatkiem odpowiedniego kwasu. Przeprowadzony eksperyment pozwolił na określenie wpływu stosunku molowego prekursorów TiO_2 i ZrO_2, rodzaju użytego kwasu oraz temperatury kalcynacji na właściwości fizykochemiczne uzyskanych materiałów tlenkowych. Kluczowym elementem prezentowanych badań była ocena aktywności fotokatalitycznej układów TiO_2-ZrO_2 w procesie degradacji wybranych modelowych zanieczyszczeń organicznych: Rodaminy B (*C.I. Basic Violet 10*) oraz Błękitu metylowego (*C.I. Basic Blue 9*).

Nieustający postęp naukowo-technologiczny wymusza poszukiwanie nowych, funkcjonalnych produktów o ściśle zaprojektowanych właściwościach fizykochemicznych. Do tej grupy materiałów zaliczyć można syntetyczne układy tlenkowe, które odznaczają się specyficznymi, ściśle zdefiniowanymi właściwościami fizykochemicznymi i strukturalnymi, determinowanymi głównie na etapie ich syntezy. Wśród syntetycznych układów tlenkowych na szczególną uwagę zasługują materiały TiO_2-ZrO_2, które dzięki obecności ditlenku cyrkonu wykazują znacznie większą powierzchnię właściwą i wytrzymałość mechaniczną niż sam TiO_2. Domieszka ZrO_2 zapobiega przemianom fazowym anatazu w rutyl oraz powoduje zmniejszenie średnicy cząstek otrzymanego materiału. Wszystkie wymienione czynniki wpływają na lepszą aktywność fotokatalityczną układów tlenkowych TiO_2-ZrO_2, jego wytrzymałość mechaniczną, nietoksyczność, odporność na korozję, itp. [1]. W literaturze naukowej znajduje się wiele publikacji, w których odnaleźć można informacje na temat zastosowania układów tlenkowych TiO_2-ZrO_2 w fotoutlenianiu związków organicznych czy degradacji barwników pochodzących z różnych gałęzi przemysłu np. przemysł włókienniczy. Znajduje on także zastosowanie w fotoredukcji szkodliwych dla atmosfery tlenków, jak CO_2 oraz NO_x pochodzących ze spalania m.in. paliw kopalnych [2]. Dodatkowo, prowadzone są liczne badania mające na celu znalezienie optymalnej metody umożliwiającej formowanie tego typu połączeń tlenkowych. Rosnącą popularnością cieszy się metoda miękkiego odwzorowania, w której używa się związków powierzchniowo czynnych (surfaktantów) lub blokowych kopolimerów jako miękkich matryc, pozwalająca na syntezę porowatych, materiałów o uporządkowanej strukturze [3].

Istotnym celem prezentowanych badań była synteza zaawansowanych układów tlenkowych zawierających w swojej strukturze ditlenek tytanu oraz ditlenku cyrkonu metodą miękkiego odwzorowania. W przeprowadzonym eksperymencie jako prekursory odpowiednich tlenków wykorzystano tetraizopropanolan tytanu (TTIP) oraz tetrapropanolan cyrkonu, natomiast trójblokowy kopolimer Pluronic® P123, jako tzw. miękką matrycę. Badania obejmowały określenie wpływu stosunku molowego prekursorów TiO_2 i ZrO_2, rodzaju użytego kwasu (kwas cytrynowy lub chlorowodorowy) oraz temperatury kalcynacji na parametry dyspersyjne, morfologię, skład powierzchniowym, strukturę

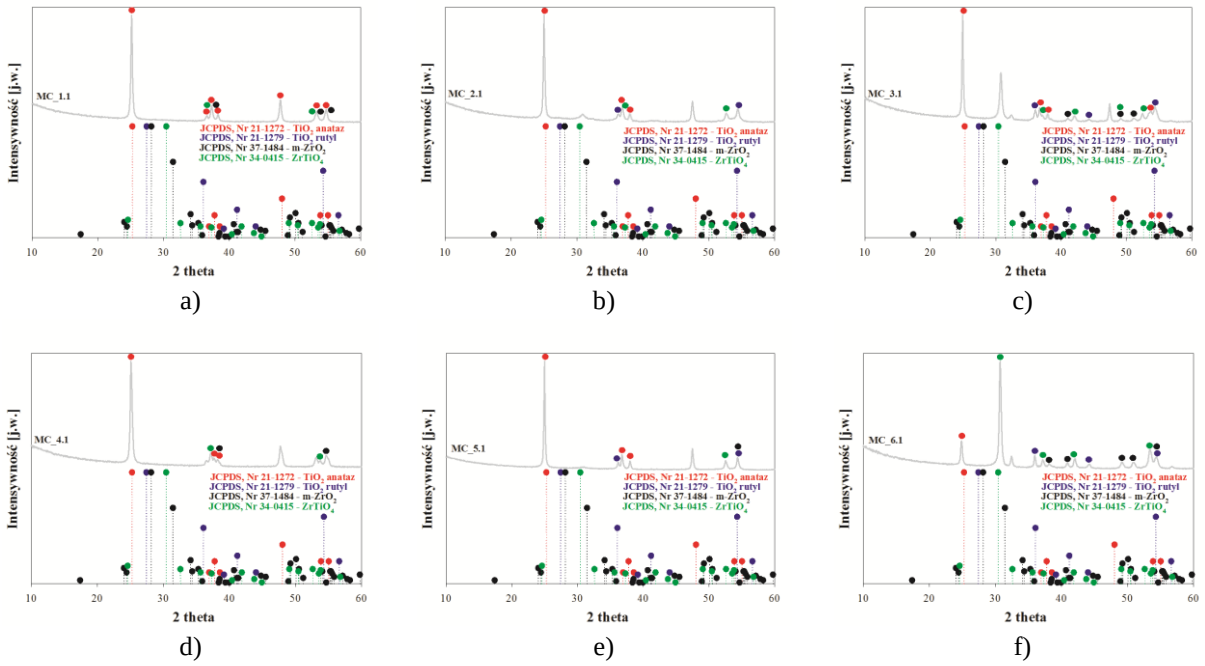
krystaliczną oraz porowatą syntezowanych materiałów. Dla tak zsyntezowanych układów tlenkowych określono aktywność fotokatalityczną w degradacji wybranych zanieczyszczeń organicznych z modelowych roztworów wodnych – Rodaminy B (*C.I. Basic Violet 10*) oraz Błękitu metylowego (*C.I. Basic Blue 9*).

Wyniki analizy dyspersyjnej materiałów tlenkowych otrzymanych przy różnym stosunku molowym TiO_2:ZrO_2 w obecności kwasu chlorowodorowego lub kwasu cytrynowego, metodą miękkiego odwzorowania dowiodły, że wzrost temperatury kalcynacji powoduje przesunięcie średnicy cząstek w kierunku mniejszych wartości. Dodatkowo materiały otrzymane w obecności HCl charakteryzują się większą jednorodnością (tabela 1).

Tabela 1. Właściwości dyspersyjne układów tlenkowych TiO_2-ZrO_2.

Oznaczenie próbki	Stosunek molowy TiO_2:ZrO_2	Temperatura kalcynacji [°C]	Zakres średnic cząstek [nm]	Dominująca średnica cząstek - maksymalny udział objętościowy cząstek	PdI
Kwas chlorowodorowy					
MC_1.1	9:1	600	342-955	531 nm – 28,1%	0,124
MC_1.2		700	255-825	459 nm – 28,1%	0,208
MC_2.1	8:2	600	295-955	531 nm – 27,1%	0,188
MC_2.2		700	255-712	396 nm – 24,7%	0,224
MC_3.1	7:3	600	295-712	459 nm – 30,4%	0,183
MC_3.2		700	342-955	615 nm – 26,4%	0,290
Kwas cytrynowy					
MC_4.1	9:1	600	25-531	396 nm – 32,2%	0,432
MC_4.2		700	220-459	295 nm – 32,4%	0,649
MC_5.1	8:2	600	295-955	531 nm – 28,0%	0,279
MC_5.2		700	295-955	531 nm – 27,6%	0,316
MC_6.1	7:3	600	342-955	531 nm – 29,6%	0,162
MC_6.2		700	220-615	396 nm – 28,6%	0,391

PdI – indeks polidyspersyjności



Rysunek 1. Dyfraktogramy układów tlenkowych TiO_2-ZrO_2 otrzymanych przy stosunku molowym TiO_2:ZrO_2: a) i d) 9:1, b) i e) 8:2 i c) i f) 7:3.

Analiza rentgenograficzna wytworzonych układów tlenkowych wykazała, że zastosowana temperatura kalcynacji nie ma istotnego wpływu na formowanie struktury krystalicznej układu tlenkowego TiO_2-ZrO_2. Dowiedziono natomiast, że wzrost udziału molowego ZrO_2 w syntezowanych materiałach powoduje spadek intensywności pasm charakterystycznych dla anatazu (TiO_2), przy jednoczesnym wzroście intensywności pasm charakterystycznych dla ZrO_2 i $TiZrO_4$. Dodatkowo zaobserwowano, że

układy otrzymywane w obecności HCl cechują się występowaniem większej ilości pasm dyfrakcyjnych charakterystycznych dla anatazu w odniesieniu do próbek otrzymanych w obecności kwasu cytrynowego (rys. 1).

Wyniki enegrodyspersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej dowiodły, że odpowiednio dobierając stosunek molowy ditlenku tytanu do ditlenku cyrkonu można sterować składem powierzchniowym wytwarzanych materiałów (tabela 2). Na podstawie analizy parametrów struktury porowatej układów tlenkowych stwierdzono, że wielkość powierzchni właściwej ściśle zależy od udziału molowego poszczególnych komponantów oraz od rodzaju kwasu użytego na etapie syntezy. Wykazano, że próbki syntetyzowane w obecności HCl posiadają większą powierzchnię właściwą w stosunku do próbek otrzymanych w obecności kwasu cytrynowego (tabela 2).

Tabela 2. Parametry struktury porowatej oraz skład powierzchniowy układów tlenkowych TiO_2-ZrO_2.

Oznaczenie próbki	Stosunek molowy TiO_2:ZrO_2	Temperatura kalcynacji [°C]	Parametry struktury porowatej			Zawartość [%]		
			A_{BET} [m^2/g]	V_p [cm^3/g]	S_p [nm]	Ti	Zr	O
Kwas chlorowodorowy								
MC_1.2	9:1	700	26,7	0,096	13,8	68,14	19,38	12,47
MC_2.2	8:2		27,4	0,116	15,2	57,14	31,21	11,65
MC_3.2	7:3		21,5	0,070	11,5	46,4	43,08	10,52
Kwas cytrynowy								
MC_4.2	9:1	700	16,1	0,052	12,0	70,99	17,76	11,26
MC_5.2	8:2		5,7	0,022	16,5	54,89	35,52	9,59
MC_6.2	7:3		4,9	0,019	17,1	37,47	53,77	8,76

Ocena aktywności fotokatalitycznej dowiodła, iż syntezowane materiały TiO_2-ZrO_2 charakteryzują się dobrą fotoaktywnością. Przeprowadzone badania wykazały, że największą aktywnością fotokatalityczną odznacza się układ MC_1.2 (syntezowany przy stosunku molowym TiO_2:ZrO_2=9:1, w obecności HCl i poddany kalcynacji w temperaturze 700°C). Dodatkowo potwierdzono, że wydajność usunięcia barwnika maleje wraz ze wzrostem udziału ZrO_2 w fotokatalizatorze. Wykazano także, że materiały otrzymane w obecności HCl, cechują się większą fotoaktywnością w porównaniu do materiałów syntezowanych w obecności kwasu cytrynowego.

Tabela 2. Efektywność degradacji wybranych barwników organicznych w obecności układów tlenkowych TiO_2-ZrO_2.

Oznaczenie próbki	Czas procesu [min]										
	Adsorpcja	Fotokataliza									
	30	5	10	20	30	45	60	90	120	150	180
	Wydajność usunięcia barwnika [%]										
C.I. Basic Violet 10											
MC_1.2	11,6	19,9	23,7	31,0	38,7	47,8	55,3	71,7	84,2	92,2	96,3
MC_2.2	8,9	11,7	11,9	18,9	23,2	25,5	35,3	43,4	57,4	63,4	74,6
MC_3.2	1,5	2,1	5,5	10,9	13,4	22,7	28,2	38,6	46,6	60,1	68,2
MC_4.2	2,2	15,7	20,0	23,5	29,0	38,1	46,3	47,4	60,8	76,8	83,3
C.I. Basic Blue 9											
MC_1.2	12,9	14,1	22,0	30,8	41,9	54,8	63,4	77,1	86,7	92,9	96,1
MC_2.2	3,9	6,7	10,0	18,5	27,1	39,2	48,8	64,3	74,7	83,5	89,7
MC_3.2	2,3	3,0	4,5	8,9	15,6	23,4	29,3	40,0	49,5	56,4	66,2
MC_4.2	4,3	6,3	10,9	20,9	28,5	39,0	47,7	60,4	71,7	79,0	86,6

Finansowanie: Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DSPB/0706/2017.

Literatura:

[1] S.L. Jangra, K. Stalin, N. Dilbaghi, S. Kumar, J. Tawale, S.P. Singh, R. Pasricha (2012), *Antimicrobial activity of zirconia (ZrO_2) nanoparticles and zirconium complexes*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 12:7105-7112

[2] M. Fan, S. Hu, B. Ren, J. Wang, X. Jing (2013), *Synthesis of nanocomposite TiO_2/ZrO_2 prepared by different templates and photocatalytic properties for the photodegradation of Rhodamine B*, Advanced Powder Technology, 235:27-32

[3] Y. Xie, D. Kocaefe, Ch. Chen, Y. Kocaefe (2016), *Review of research on template methods in preparation of nanomaterials*, Journal of Nanomaterials, Article ID 2302595, http://dx.doi.org/10.1155/2016/2302595

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

CHARAKTERYSTYKA ODDZIAŁYWAŃ POCHODNYCH POSS ZE SKŁADNIKAMI MODELOWEJ BŁONY BIOLOGICZNEJ: BADANIA DWUSKŁADNIKOWYCH MONOWARSTW LANGMUIRA

Marta Skrzypiec*, Katarzyna Dopierała, Krystyna Prochaska

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-101 Poznań
** e-mail: marta.l.piechocka@doctorate.put.poznan.pl*

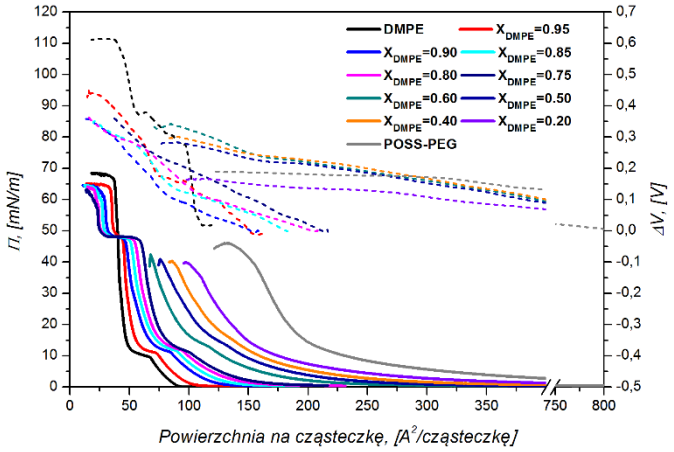
Abtrakt: Funkcjonalizowane pochodne silseskwioksanów (POSS) należą do grupy potencjalnych składników używanych do preparowania materiałów stosowanych w biomedycynie. Mając powyższe na uwadze wydaje się oczywistym, że oddziaływania związków POSS ze składnikami modelowej błony biologicznej powinny być szczegółowo przebadane na poziomie molekularnym. W przedstawionych badaniach rozważano pochodną POSS-polietylenoglikol (POSS-PEG) oraz dwa fosfolipidy: 1,2-dwupalmitoilo-*sn*-glicero-3-fosfocholinę (DPPC) oraz 1,2-dwumirystyno-*sn*-glicero-3-fosfatydyloetanolaminę (DMPE). W celu określenia siły i charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych w układach mieszanych typu fosfolipid/POSS-PEG przeprowadzono badania *in vitro* z wykorzystaniem techniki Langmuira, Wyznaczono izotermy zmian ciśnienia powierzchniowego π-A oraz potencjału powierzchniowego ΔV-A. Do oceny morfologii tworzonych monowarstw jedno i dwuskładnikowych stosowano mikroskopię kąta Brewstera. Stwierdzono, że obecność ugrupowań PEG w cząsteczkach silseskwioksanu umożliwia stabilne wbudowanie się pochodnej POSS w fosfolipidową modelową błonę komórkową.

Rozwój nowych rozwiązań w biomedycynie wiąże się z zastosowaniem materiałów o pożądanych właściwościach użytkowych. Materiały takie można otrzymać między innymi poprzez modyfikację powierzchni tanich, powszechnie stosowanych substratów. Do substancji znajdujących zastosowanie jako modyfikatory powierzchniowe należą pochodne związków krzemoorganicznych z grupy poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów (POSS). Pochodne POSS stanowią grupę związków hybrydowych o nanometrycznych rozmiarach. Zbudowane są z nieorganicznej kostki krzemowo-tlenowej (odpornej termicznie i chemicznie) oraz dołączonych do jej naroży organicznych grup funkcyjnych, które determinują obszary potencjalnych zastosowań pochodnych POSS [1]. W przedmiotowej literaturze znajduje się wiele doniesień na temat użycia silseskwioksanów jako składowych nanokompozytów przeznaczonych do celów biomedycznych. Odpowiednia biokompatybilność oraz właściwości fizyko-chemiczne takich nanokompozytów pozwalają na ich stosowanie np. w inżynierii tkankowej, systemach dostarczania leków, aplikacjach dentystycznych czy czujnikach biologicznych [2]. Biorąc pod uwagę możliwość wykorzystania związków POSS w zastosowaniach biomedycznych, istotne znaczenie mają badania pozwalające ocenić oddziaływania cząsteczek POSS ze składnikami błony komórkowej. Jednakże większość opisanych prac badawczych dotyczy toksyczności oraz biodegradacji nanomateriałów z udziałem pochodnych POSS, natomiast niewiele doniesień odnosi się do badań nad charakterem oddziaływań międzycząsteczkowych typu błona komórkowa/POSS.

Analizę oddziaływań na poziomie molekularnym umożliwia technika Langmuira. Stosując wannę Langmuira możliwe jest tworzenie oraz charakterystyka jedno- lub wieloskładnikowego, monomolekularnego nierozpuszczalnego filmu na granicy faz woda/powietrze. Fosfolipidy, które dzięki amfifilowej budowie cząsteczek wykazują aktywność powierzchniową, organizują się na powierzchni fazy wodnej tworząc monowarstwę o wysoce zorganizowanej strukturze. Wykazano, że monowarstwa fosfolipidowa sprężona do ciśnienia powierzchniowego równego ok 30-35 mN/m stanowi bardzo dobry model rzeczywistej błony biologicznej [3]. W literaturze opisano szereg badań, stosujących technikę Langmuira,

skoncentrowanych na analizie wpływu różnych składników (takich jak leki, biomolekuły czy nanocząstki [4, 5]) na modelowe błony biologiczne. Jednakże jak dotąd brak jest doniesień na temat badań dotyczących oddziaływań typu fosfolipid/POSS.

Niniejsza praca przedstawia fragment badań nad charakterystyką oddziaływań dwóch różnych fosfolipidów z cząsteczkami pochodnej POSS-PEG zbudowanymi z otwartej klatki krzemowo-tlenowej oraz dołączonymi do jej naroży trzema łańcuchami polietoksylowanymi (PEG). Pochodna POSS-PEG jest wysoce biokompatybilnym oraz biochemicznie obojętnym silseskwioksanem [6]. Polimer ten stosowany jest w membranach hybrydowych do budowy tkanki kostnej i szkieletów osteoblastycznych, zapewnia biomineralizację, biodegradację i dobrą biokompatybilność osteoblastyczną [7]. W pracy przebadano dwa układy mieszane dwuskładnikowe zawierające pochodną POSS-PEG oraz jeden z dwu fosfolipidów. Jako reprezentacyjne składniki modelowej błony biologicznej rozważano fosfolipidy (1,2-dwupalmitoilo-*sn*-glicero-3-fosfocholinę (DPPC) oraz 1,2-dwumirystyno-*sn*-glicero-3-fosfatydyloetanol-aminę (DMPE). Fosfatydylocholina (PC) jest najczęściej występującym lipidem w błonie komórkowej ssaków, natomiast fosfatydyloetanoloamina (PE) stanowi główny budulec membran komórek eukariotycznych.

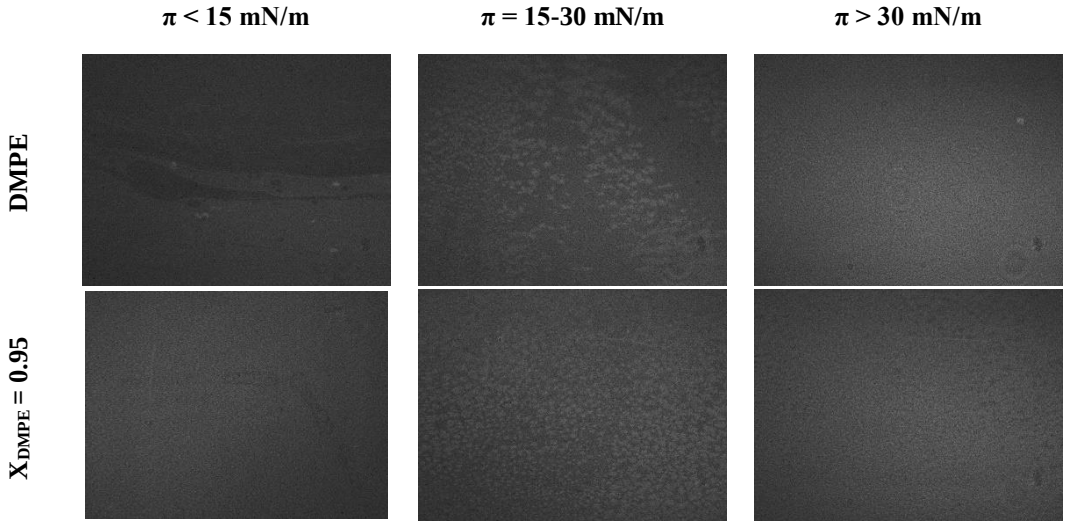


Rysunek 1. Izotermy zmiany ciśnienia powierzchniowego Π (-) oraz potencjału powierzchniowego ΔV (- - -) zarejestrowane podczas sprężania monowarstw jedno-składnikowych DMPE i POSS-PEG oraz monowarstw dwuskładnikowych typu DMPE/POSS-PEG o różnym składzie.

W celu zrozumienia charakteru oddziaływań pomiędzy pochodną POSS-PEG i fosfolipidami DPPC i DMPE przeprowadzono badania techniką monowarstw Langmuira. Wyznaczono izotermy π-A, tj. zmiany ciśnienia powierzchniowego (π) od powierzchni przypadającej na pojedynczą cząsteczkę (A) oraz izotermy zmiany potencjału powierzchniowego (ΔV-A) zarówno dla trzech monowarstw jednoskładnikowych (DMPE, DPPC, POSS-PEG), jak i 18 dwuskładnikowych typu DMPE/POSS-PEG, oraz DPPC/POSS-PEG. Morfologię utworzonych monowarstw badano przy pomocy mikroskopii kąta Brewstera (BAM). W celu pełnej analiz wzajemnej mieszalności w badanych układach dwuskładnikowych typu fosfolipid/POSS-PEG wyznaczono parametry termodynamiczne, takie jak: współczynnik ściśliwości (C_s^{-1}), nadmiarowa powierzchnia cząsteczkowa (A_{exc}), nadmiarowa swobodna energia powierzchniowa Gibbsa (ΔG_{exc}), parametr oddziaływań (ξ) oraz współczynniki aktywności (γ).Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodatek POSS-PEG do monowarstwy DMPE, niezależnie od ilości wprowadzonego silseskwioksanu, wpływa na zmianę kształtu zarówno izotermy π-A, jak i izotermy potencjału powierzchniowego. Odmienny przebieg izoterm wyznaczonych dla jednoskładnikowej monowarstwy fosfolipidu i mieszanin DMPE z POSS-PEG świadczy o zmianie orientacji cząsteczek w układach dwuskładnikowych oraz wskazuje na wbudowanie się cząsteczek pochodnej POSS w monowarstwę DMPE (Rys. 1.). Na zarejestrowanych obrazach BAM w trakcie

sprężania monowarstw zaobserwowano tworzenie się charakterystycznych domen dla DMPE (bez żadnego wyraźnego rozdziału faz układu mieszanego) wskazujące na dobrą mieszalność dwóch komponentów (Tabela 1.).

Tabela 1. Obrazy BAM zarejestrowane podczas sprężania jednoskładnikowej monowarstwy DMPE oraz układu dwuskładnikowego typu DMPE/POSS-PEG.



Dodanie pochodnej PEG-POSS do monowarstwy utworzonej przez DPPC powoduje wyraźny efekt fluidyzacji filmu powierzchniowego. Obserwowane rozluźnienie błony biologicznej jest wysoce pożądane np. w przypadku projektowania nowych systemów dostarczania leków. Należy jednak podkreślić, że siła i charakter interakcji pomiędzy cząsteczkami silseskwioksanu i fosfolipidu silnie zależą od składu i ciśnienia powierzchniowego monowarstwy. Przy wysokim stężeniu POSS-PEG ($X_{POSS-PEG}$ =0,75) w całym zakresie ciśnienia powierzchniowego interakcje pomiędzy cząsteczkami POSS-PEG i DPPC mają charakter przyciągający, co wyraźnie poprawia stabilność termodynamiczną mieszanej monowarstwy.

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że trzy hydrofilowe ugrupowania znajdujące się w strukturze cząsteczek POSS umożliwiają stabilne wbudowanie się pochodnej POSS-PEG w modelowe błony biologiczne utworzone zarówno przez DPPC, jak i DMPE. Ponadto wykazano, że charakter ugrupowania polarnego w cząsteczce fosfolipidów ma istotny wpływ na siłę oddziaływań międzycząsteczkowych w mieszanych monowarstwach.

Finansowanie: Praca była finansowana ze środków DSPB-0701/2017.

Literatura:

[1] K. Tanaka, Y. Chujo (2012) *Unique properties of amphiphilic POSS and their applications*, Polymer Journal 45:247-254

[2] H. Ghanbari, B.G. Cousins, A.M. Seifalian (2011) *A Nanocage for Nanomedicine: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)*, Macromol. Rapid Commun. 32(14):1032-1046

[3] D. Marsh (1996) *Lateral Pressure in Membranes*, Biochim Biophys Acta 1286(3):183-223

[4] A.P. Serro, R. Galante, A. Kozica, P. Paradiso, A.M. daSilva, K.V. Luzyanina, A.C. Fernandes, B. Saramago (2014) *Effect of tetracaine on DMPC and DMPC+ cholesterol biomembrane models: Liposomes and monolayers*, Colloids Surf. B Biointerfaces 116:63-71

[5] E. Guzman, L. Liggieri, E. Santini, M. Ferrari, F. Ravera (2013) *Mixed DPPC-cholesterol Langmuir monolayers in presence of hydrophilic silica nanoparticles*, Colloids Surf B Biointerfaces 105:284-293

[6] S.Q. Liu, R. Tay, M. Khan, P.L.R. Ee, J.L. Hedrickc, Y.Y. Yang (2010) *Synthetic hydrogels for controlled stem cell differentiation*, Soft Matter 6:67-81

[7] M. Xie, J. Ge, B. Lei, Q. Zhang, X. Chen, P.X. Ma (2015) *Star-shaped, biodegradable, and elastomeric PLLA-PEG-POSS hybrid membrane with biomineralization activity for guiding bone tissue regeneration*, Macromol. Biosci. 15(12):1656-1662

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

WSTĘPNA OCENA INTERAKCJI NANOCZĄSTEK Z LITYCZNYM BAKTERIOFAGIEM ŚRODOWISKOWYM T4-LIKE

Xymena Stachurska*, Adrian Augustyniak, Paweł Nawrotek

Katedra Immunologii, Mikrobiologii i Chemii Fizjologicznej, Wydział Biotechnologii i Hodowli Zwierząt, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 45, 70-311 Szczecin
** e-mail: xymena.stachurska@zut.edu.pl*

Abstrakt: Wielolekooporność patogenów bakteryjnych jest obecnie stale narastającym problemem natury mikrobiologiczno-społecznej. Nabywanie mechanizmów oporności przez coraz większą liczbę mikroorganizmów, w świetle trudności z wytwarzaniem nowych antybiotyków i chemioterapeutyków, jest obecnie wyzwaniem zarówno dla lekarzy, jak i badaczy. Z tego względu, koniecznym wydaje się poszukiwanie nowych, alternatywnych metod eradykacji wielolekoopornych patogenów bakteryjnych. W odpowiedzi na ten problem proponuje się między innymi strategię terapii bakteriofagowej czy użycia nanomateriałów i nanocząstek. Niniejsza praca ma na celu dokonanie wstępnej oceny interakcji pomiędzy litycznym bakteriofagiem a wybranymi nanocząstkami, celem określenia ewentualnych możliwości ich współstosowania w terapiach przeciwbakteryjnych.

Tegoroczne raporty opublikowane przez WHO (ang. World Health Organization) dotyczące problemu wielolekooporności patogenów bakteryjnych uświadamiają skalę tego zjawiska. Doniesienie z 27 lutego bieżącego roku [1] przedstawia listę bakterii określonych jako największe zagrożenie mikrobiologiczne dla ludzkiego zdrowia, podkreślając konieczność poszukiwania nowych antybiotyków w celu ich eradykacji. Natomiast doniesienie z września 2017 roku [2] porusza poważny problem niedostatecznej ilości nowych antybiotyków, także tych w fazie opracowywania, aby móc walczyć z narastającym zagrożeniem ze strony patogenów wielolekoopornych, powołując się na obszerny raport w tej sprawie [3]. Z tego względu istnieje realna potrzeba poszukiwania nowych, alternatywnych metod ich eradykacji. Alternatywą dla antybiotyków mogą okazać się bakteriofagi jako czynnik biologiczny oraz nanocząstki jako czynnik fizyko-chemiczny.

Bakteriofagi (fagi), są wirusami naturalnie i powszechnie występującymi w środowisku, zdolnymi do infekowania i namnażania się wyłącznie wewnątrz komórek bakteryjnych (określane są także mianem wewnątrzkomórkowych pasożytów bakterii) o cyklu życiowym ściśle zależnym od obecności bakterii. Bakteriobójczy potencjał bakteriofagów wynika z ich wysokiej specyficzności względem bakteryjnego gospodarza – większość fagów infekuje jedynie określony gatunek bakteryjny a nawet określony szczep [4]. Aby bakteriofagi mogły zostać użyte w terapiach przeciwbakteryjnych muszą być fagami wirulentnymi (litycznymi), czyli ich cykl życiowy (nazywany analogicznie cyklem litycznym) powinien prowadzić do śmierci komórki gospodarza poprzez jej lizę. Cykl ten skutkuje jednocześnie uwolnieniem dużej ilości potomnych wirionów zdolnych do infekcji kolejnych komórek. Proces ten może być powtarzany tak długo, jak długo w środowisku obecny jest podatny na infekcję gospodarz bakteryjny, w ilości wystarczającej do podtrzymania replikacji wirusa [5]. Bakteriofagi, posiadając niekwestionowany potencjał bakteriobójczy także w kontekście patogenów wielolekoopornych, znalazły już zastosowanie w ochronie żywności na terenie Stanów Zjednoczonych [6]. Jest to jednak tylko jedna z wielu możliwości wykorzystania fagów jako innowacyjnego, alternatywnego względem antybiotyków, biopreparatu.

Nanocząstki również charakteryzuje bardzo duży potencjał użytkowy nie tylko w nanotechnologii, ale także mikrobiologii. Wykonane w tym zakresie badania dowodzą, że różne metale mogą powodować zarówno niewielkie, jak i wyraźne uszkodzenia komórek bakteryjnych poprzez stres oksydacyjny,

dysfunkcję białek czy uszkodzenia błony komórkowej [7]. Ze względu na silną toksyczność wobec bakterii i drożdży, niektóre metale były stosowane jako środki przeciwdrobnoustrojowe już w starożytności. Obecnie związki metali, chelaty i nanomateriały, zyskały wiele zastosowań w przemyśle, rolnictwie i opiece zdrowotnej. Było to możliwe w następstwie odkryć dotyczących właściwości niektórych metali, w tym ich zdolności do zakłócania funkcjonowania antybiotykoopornych biofilmów, synergistycznej, bakteriobójczej aktywności z innymi biocydami, hamowania szlaków metabolicznych w sposób selektywny i zabijania bakterii wielolekoopornych [7]. Na szczególną uwagę zasługują w tym kontekście tlenki metali, o udowodnionym działaniu bakteriobójczym [8,9,10].

W niniejszej pracy dokonano wstępnej oceny interakcji pomiędzy litycznym bakteriofagiem środowiskowym T4-like (LitA) a nanocząstkami tlenków metali (ZnO i Fe_3O_4) w trzech koncentracjach (zbliżonych do 0,1 mg/mL, 0,05 mg/mL i 0,01 mg/mL), celem określenia możliwości oraz potencjału aplikacyjnego ich współstosowania w terapiach przeciwbakteryjnych. W przedstawionych wstępnych badaniach podstawowych posłużono się referencyjnym szczepem *Escherichia coli* K-12 (C600), należącym do bakterii Gram-ujemnych, reprezentujących pałeczki z rodziny *Enterobacteriaceae*. W celu określenia bakteriobójczego współdziałania bakteriofaga i nanocząstek metali, wykonano pomiary gęstości optycznej (OD_{600}) przy użyciu czytnika mikropłytek Infinite 200 PRO NanoQuant (Tecan, Männedorf, Switzerland). W świetle uzyskanych wyników wykazano, że najwyższe koncentracje nanocząstek (zbliżone do 0,1 mg/mL) w połączeniu z fagiem LitA, miały dodatni wpływ na jego aktywność bakteriobójczą w stosunku do kontroli aktywności w próbie z samym bakteriofagiem, jednakże różnice pomiędzy nimi nie były istotne statystycznie. Spadek wartości OD_{600} w przypadku aktywności nanocząstek i bakteriofaga w stosunku do aktywności samego faga LitA, może być spowodowany niedostatecznie zdyspergowanym nanomateriałem, w wyniku czego w próbie obecne były aglomeraty zafałszowujące wyniki świadczące o wzroście aktywności bakteriobójczej. Z powyższych względów należy kontynuować niniejsze badania, uwzględniając także większą ilość czynników, kontroli oraz ryzyko błędów przy wykonywaniu pomiarów.

Literatura:

[1] World Health Organization (2017) *WHO publishes list of bacteria for which new antibiotics are urgently needed*, http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2017/bacteria-antibiotics-needed/en/

[2] World Health Organization (2017) *The world is running out of antibiotics*, WHO report confirms, http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2017/running-out-antibiotics/en/

[3] World Health Organization (2017) *Antibacterial agents in clinical development – an analysis of the antibacterial clinical development pipeline, including tuberculosis*, (WHO/EMP/IAU/2017.12):33-34

[4] D.R. Harper, B.H. Burrowes, E.M. Kutter (2014) *Bacteriophage: therapeutic uses*. Encyclopedia of Life Sciences:1-7

[5] A.B. Monk, C.D. Rees, P. Barrow, S. Hagens, D.R. Harper (2010) *Bacteriophage applications: where are we now?*, Letters in Applied Microbiology 51(4):363–369

[6] J. Woolston, A. Sulakvelidze (2015) *Bacteriophages and Food Safety*, Encyclopedia of Life Sciences:1-13

[7] J.A. Lemire, J.J. Harrison, R.J. Turner (2013) *Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications*, Nature Reviews Microbiology 11(6):371-384

[8] J. Sawai (2003) *Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay*, Journal of microbiological methods 54(2):177-182

[9] N. Jones, B. Ray, K.T. Ranjit, A.C. Manna (2007) *Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms*, FEMS microbiology letters 279(1):71-76

[10] A. Azam, A.S. Ahmed, M. Oves, M.S. Khan, S.S. Habib, A. Memic (2012) *Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study*, International journal of nanomedicine 7:6003

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

LIGNINA KRAFTA AKTYWOWANA Z WYKORZYSTANIEM NOWATORSKICH, PRZYJAZNYCH DLA ŚRODOWISKA WODOROSIARCZANOWYCH CIECZY JONOWYCH

Tadeusz J. Szalaty, Małgorzata Stanisz, Andrzej Skrzypczak, Łukasz Klapiszewski*, Teofil Jesionowski

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl*

Abstrakt: Lignina powstaje jako materiał odpadowy podczas produkcji papieru. W jej strukturze występuje wiele zróżnicowanych grup funkcyjnych, dzięki którym można przeprowadzić proces aktywacji tego biopolimeru. Atrakcyjnymi, a jednocześnie przyjaznymi dla środowiska rozpuszczalnikami biomasy są obecnie ciecze jonowe, które charakteryzują się dobrą stabilnością termiczną i chemiczną oraz małą lotnością. W ramach przeprowadzonych badań zastosowano wodorosiarczanowe ciecze jonowe. Aktywacja ligniny z ich wykorzystaniem została potwierdzona za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Dodatkowo określono charakterystykę struktury porowatej zmodyfikowanego biopolimeru oraz zdefiniowano jego charakter morfologiczno-mikrostrukturalny. Na podstawie przeprowadzonych badań określono, które z zastosowanych wodorosiarczanowych cieczy jonowych są efektywnymi aktywatorami ligniny Krafta.

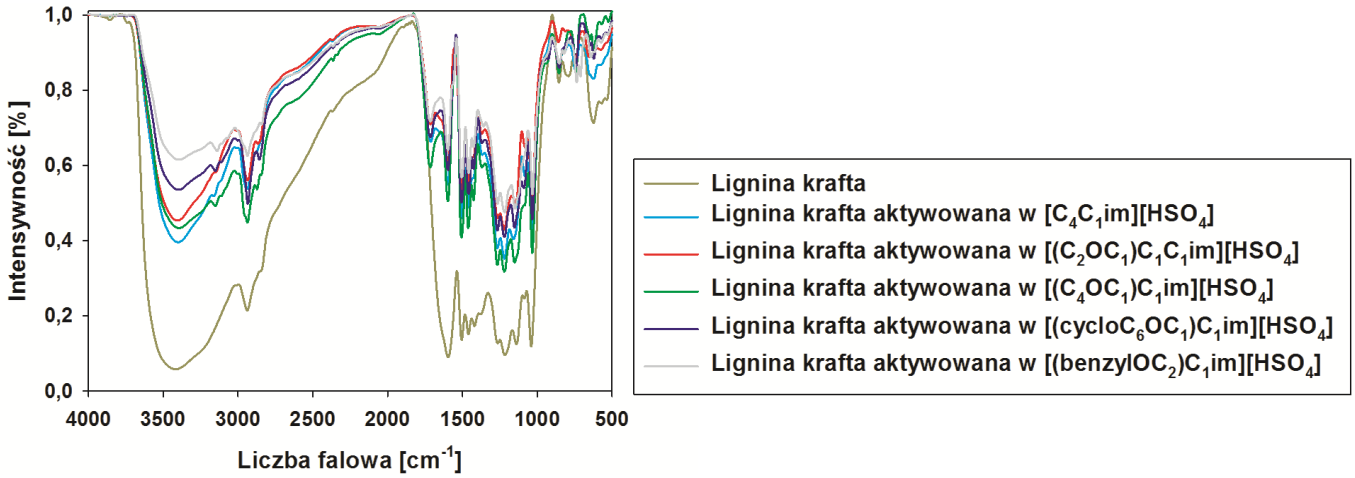
Lignina jest naturalnie występującym polimerem aromatycznym, który znajduje się w komórkach ścian roślin [1]. Biopolimer powstaje w reakcji polimeryzacji monomerów, pochodnych alkoholi fenolowych, takich jak: alkohol *p*-kumarylowy, alkohol synapinowy oraz alkohol koniferylowy [1]. Struktura omawianego biopolimeru charakteryzuje się wieloma grupami funkcyjnymi m.in. hydroksylowymi, karbonylowymi, karboksylowymi oraz eterowymi [1]. Lignina jest produktem odpadowym powstającym w przemyśle celulozowo-papierniczym, gdzie głównie jest wykorzystywana w procesach energetycznych [2]. Dzięki obecności różnorodnych grup funkcyjnych w strukturze ligniny może ona ulegać wielu selektywnym modyfikacjom, poprawiającym jej reaktywność, a jednocześnie powodującym zwiększenie jej potencjału aplikacyjnego w wielu gałęziach przemysłu [2]. Proces aktywacji biopolimeru, w zależności od zastosowanego utleniacza można przeprowadzić tak, aby modyfikacji uległy jedynie grupy funkcyjne związku lub doprowadzić do depolimeryzacji wiązań w celu uzyskania małocząsteczkowych związków organicznych [3]. W strukturze ligniny występuje wiele ugrupowań hydroksylowych, które w wyniku utleniania mogą utworzyć wiązania karbonylowe, umożliwiające bardziej efektywne wykorzystanie produktu [3]. Utlenianie biopolimeru może być prowadzone z wykorzystaniem wielu różnorodnych związków chemicznych m.in. manganianu(VII) potasu, jodanu(VII) sodu lub nadtlenku wodoru [4]. W dzisiejszych czasach poszukuje się coraz to nowszych, bardziej przyjaznych dla środowiska związków, stanowiących alternatywę dla powszechnie wykorzystywanych. Do takich związków należą ciecze jonowe (z ang. *ionic liquids* – ILs). Charakteryzują się one temperaturą topnienia niższą niż 100 °C, a także dobrą stabilnością chemiczną oraz termiczną [5]. Ciecze jonowe zawierające anion wodorosiarczanowy stanowią nie tylko dobry rozpuszczalnik biopolimeru, ale także umożliwiają zapoczątkowanie mechanizmu rozpadu wiązań w strukturze ligniny [6].

Podczas przeprowadzonych badań wykorzystano następujące wodorosiarczanowe ciecze jonowe: wodorosiarczan(VI) 3-butylo-1-metyloimidazoliowy $[C_4C_1im][HSO_4]$, wodorosiarczan(VI) 3-etoksymetylo-1,2-dimetyloimidazoliowy $[(C_2OC_1)C_1C_1im][HSO_4]$, wodorosiarczan(VI) 3-butoksymetylo-1-metyloimidazoliowy $[(C_4OC_1)C_1im][HSO_4]$, wodorosiarczan(VI) 3-cykloheksyloksy-

metylo-1-metyloimidazoliowy [(cycloC_6OC_1)C_1im][HSO_4] oraz wodorosiarczan(VI) 1-benzylo-3-etoksymetyloimidazoliowy [(benzylOC_2)C_1im][HSO_4]. Do procesu aktywacji zastosowano ligninę Krafta, która została dostarczona przez firmę Sigma-Aldrich. W pierwszym etapie prowadzonych badań, odpowiednia ciecz jonowa była podgrzewana do temperatury 60 °C w reaktorze EasyMax 102, firmy Mettler Toledo. Następnie po uzyskaniu zadanej temperatury dodano określoną naważkę ligniny. Całość była mieszana z prędkością 400 obr/min przez 1 h. W celu wytrącenia zaktywowanej ligniny dodano 0,01 M roztwór kwasu chlorowodorowego. W kolejnym etapie badań, otrzymany roztwór zaktywowanej ligniny wirowano trzykrotnie z prędkością 4000 obr/min w temperaturze 5 °C, a następnie poddano procesowi filtracji w celu oddzielenia ligniny od wodnego roztworu cieczy jonowej. Otrzymany osad zaktywowanego biopolimeru poddano wnikliwej analizie morfologiczno-mikrostrukturalnej oraz fizykochemicznej.

W celu oceny efektywności przeprowadzonego procesu wykonano widma FTIR z wykorzystaniem spektofotometru Vertex 70, firmy Bruker. Następnie wykonano zdjęcia SEM przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego EVO40, firmy Zeiss. Ponadto w ramach przeprowadzonych badań określono parametry struktury porowatej uzyskanych produktów (aparat ASAP 2020, firmy Micromeritics Instruments Ltd).

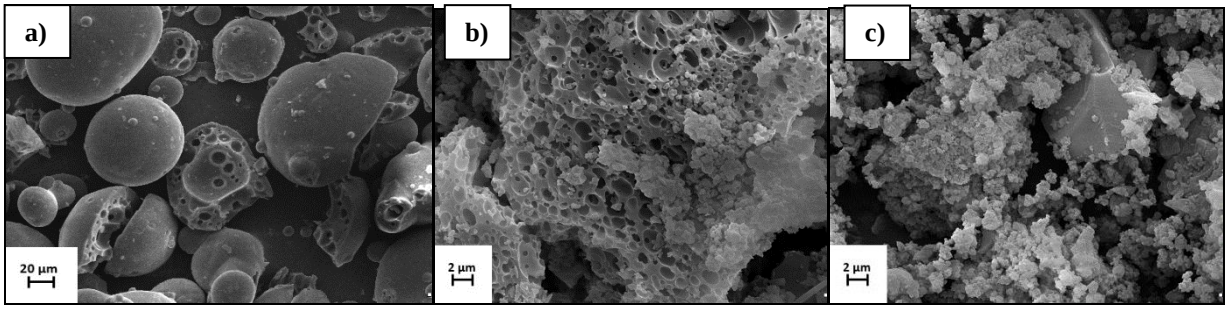
Na rysunku 1 zaprezentowano widma FTIR dla ligniny Krafta oraz zaktywowanych z użyciem wodorosiarczanowych cieczy jonowych próbek biopolimeru. Na podstawie uzyskanych widm wnioskowano, że struktura zaktywowanego biopolimeru zawiera pasma odpowiadające grupom hydroksylowym (3400 cm^{-1}), wiązaniom C-H (2980 cm^{-1}) oraz grupom karbonylowym przy maksimum liczby falowej 1715 cm^{-1}. Powstałe produkty zachowały swoją aromatyczną strukturę, co potwierdza obecność pasm w zakresie liczby falowej 1600-1400 cm^{-1}. Zaobserwowano ponadto spadek intensywności pasma pochodzącego od grupy hydroksylowej oraz zwiększenie intensywności pasma grup C=O, co potwierdza efektywność przeprowadzonego procesu. Wszystkie wykorzystane wodorosiarczanowe ciecze jonowe pozwalają na aktywację biopolimeru, jednak najbardziej intensywne pasmo pochodzące od grupy karbonylowej zaobserwowano podczas utleniania biopolimeru z wykorzystaniem wodorosiarczanu(VI) 3-butoksymetylo-1-metyloimidaziolowego.



Rysunek 1. Widma FTIR ligniny Krafta oraz biopolimeru aktywowanego w wybranych wodorosiarczanowych cieczach jonowych

W oparciu o zaprezentowane na rysunku 2 zestawienie zdjęć SEM określono charakterystykę morfologiczną otrzymanych produktów. Niezaktywowany biopolimer odznaczał się zróżnicowaną wielkością cząstek o nieregularnym kształcie. Na podstawie zdjęć SEM (rysunek 2 b oraz c) wnioskowano o częściowej depolimeryzacji większych fragmentów biopolimeru. Dodatkowo, otrzymane produkty wykazują zdolność do agregacji (< 1 μm) i aglomeracji (> 1 μm). W ramach przeprowadzonych

badań wykonano także charakterystykę struktury porowatej. Aktywacja biopolimeru w wodorosiarczanie(VI) 3-etoksymetylo-1,2-dimetyloimidazoliowym zwiększa powierzchnię właściwą BET do 13 m^2/g, w porównaniu do niemodyfikowanej ligniny (1 m^2/g). Ponadto zaobserwowano zmniejszenie wielkości porów powstałych produktów w stosunku do niezaktywowanego biopolimeru.



Rysunek 2. Zdjęcia SEM: ligniny Krafta (a) oraz biopolimeru aktywowanego w $[(C_2OC_1)C_1C_1im][HSO_4]$ (b) i $[(C_4OC_1)C_1im][HSO_4]$ (c)

Tabela 1. Zestawienie parametrów struktury porowatej czystej ligniny oraz wybranych próbek zaktywowanego biopolimeru

Substancja aktywująca	Powierzchnia właściwa BET [m^2/g]	Całkowita objętość porów [cm^3/g]	Wielkość porów [nm]
Niezaktywowana lignina	1	0,01	12,1
$[(C_2OC_1)C_1C_1im][HSO_4]$	13	0,01	2,1
$[(C_4OC_1)C_1im][HSO_4]$	4	0,01	2,0

Wybrane wodorosiarczanowe ciecze jonowe efektywnie wpływają na proces aktywacji ligniny Krafta. Zaobserwowano wzrost powierzchni właściwej BET oraz zmniejszenie średniej wielkości porów otrzymanych produktów po procesie aktywacji biopolimeru. Zróżnicowane właściwości fizykochemiczne oraz morfologiczno-mikrostrukturalne zaktywowanych za pomocą przyjaznych środowisku wodorosiarczanowych cieczy jonowych form ligniny dowodzą ich dużego potencjału aplikacyjnego, zwłaszcza w elektrochemii. Kontynuacja prac w tym zakresie wydaje się być jak najbardziej uzasadniona.

Finansowanie: Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2016-2019 nr projektu IP2015 032574 (Iuventus Plus).

Literatura:

[1] L. Moghaddam, Z. Zhang, R.M. Wellard, J.P. Bartley, I.M. O'Hara, W.O.S. Doherty (2014) *Characterisation of lignins isolated from sugarcane bagasse pretreated with acidified ethylene glycol and ionic liquids*, Biomass and Bioenergy 70:498–512

[2] J. Zakzeski, P.C. Bruijnincx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen (2010) *The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals*, Chemical Reviews 110(6):3552–3599

[3] G. Chatel, R.D. Rogers (2014) *Review: Oxidation of lignin using ionic liquids - An innovative strategy to produce renewable chemicals*, ACS Sustainable Chemistry Engineering 2(3):322–339

[4] T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, G. Milczarek, (2014) *Kraft lignin and silica as precursors of advanced composite materials and electroactive blends*, Journal of Materials Science 49(3):1376–1385

[5] R.D. Rogers, K.R. Seddon (2003) *Ionic liquids-solvents of the future?* Science 302(5646):792–793

[6] E.C. Achinivu, R.M. Howard, G. Li, H. Gracz, W.A. Henderson (2014) *Lignin extraction from biomass with protic ionic liquids*, Green Chemistry 16:1114–1119

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

NANOMETRYCZNE ALKENYLO-SILSESKWIOKSANY I SFEROKRZEMIANY – SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA

Kinga Stefanowska[1,2,*], Adrian Franczyk[2], Jakub Szyling[1,2], Jędrzej Walkowiak[2], Bogdan Marciniec[1,2]

[1] *Wydział Chemii, Uniwersytet im .Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań.*
[2] *Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im .Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89c, 61-614 Poznań.*
** e-mail: kinga.stefanowska@amu.edu.pl*

Abstrakt: Alkenylo-silseskwioksany i sferokrzemiany stanowią niezwykle interesującą grupę nanometrycznych, nieorganiczno-organicznych związków krzemu. Dzięki obecności w swych strukturach zarówno nienasyconych wiązań podwójnych jak i reaktywnych grup funkcyjnych związki te znajdują szerokie zastosowanie jako bloki budulcowe w syntezie bardziej złożonych hybrydowych układów. W komunikacie zaprezentowane zostaną metody syntezy całej palety nowych alkenylowych pochodnych silseskwioksanów oraz sferokrzemianów na drodze reakcji hydrosililowania symetrycznie i niesymetrycznie dwupodstawionych alkinów monowodorosilseskwioksanem ($T_8(i\text{-Bu})_7(SiMe_2H)$) i oktawodorosferokrzemianem ($Q_8(SiMe_2H)_8$). Przedstawiona zostanie również pełna charakterystyka otrzymanych związków wykonana za pomocą ^1H, ^{13}C, ^{29}Si NMR, IR, HR MS oraz rentgenografii strukturalnej.

Poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany (POSS) i sferokrzemiany (SF) są przykładem jednych z najbardziej intrygujących, dobrze zdefiniowanych, nanostrukturalnych, organiczno-nieorganicznych bloków budulcowych, które znajdują szerokie zastosowanie w syntezie nowatorskich mało- i wielkocząsteczkowych układów hybrydowych [1]. Związki te opierają się na cyklicznym krzemowo-tlenowym rdzeniu, w którym każdy z atomów krzemu połączony jest wiązaniami kowalencyjnymi z trzema (POSS) lub czterema (SF) atomami tlenu (tworząc odpowiednio tzw. jednostkę T lub jednostkę Q). Atomy krzemu mostku siloksylowego ($OSiR'_2$), dodatkowo wiążą się z grupą R, którą może stanowić atom wodoru, halogenu, grupa hydroksylowa lub różnorodne grupy organiczne [1]. Główną zaletą tych cząsteczek jest ich łatwa funkcjonalizacja na drodze różnego typu procesów katalitycznych, wśród których najważniejszymi są reakcje: hydrosililowania, sililującego sprzęgania i metatezy krzyżowej. Zastosowanie tych metod w syntezie silseskwioksanów i sferokrzemianów umożliwia otrzymanie całego szeregu związków o konkretnych, zadanych właściwościach chemicznych, fizycznych i biologicznych.
W ostatnim czasie w literaturze naukowej ukazało się wiele publikacji poświęconych syntezie alkenylowych pochodnych silseskwioksanów i sferokrzemianów. Związki te zawierają w swych cząsteczkach oprócz nienasyconych wiązań podwójnych, zdolne do dalszych przekształceń grupy funkcyjne. Sprawia to, że są one reaktywne w procesach addycji, a także dzięki obecności dodatkowych grup funkcyjnych mogą stać się reagentami w szeroko stosowanych w chemii reakcjach, jak na przykład reakcja sprzęgania Suzukiego, Hecka czy Sonogashiry. Związki tego typu otrzymane zostały do tej pory na drodze reakcji hydrosililowania [2], sililującego sprzęgania [3], metatezy krzyżowej [3a,b], reakcji Hecka [4] oraz reakcji Wittiga [5]. Dzięki bogatej funkcjonalizacji cieszą się one dużym zainteresowaniem wśród badaczy i przedstawicieli szeroko pojętego przemysłu, dlatego uzasadnione wydaje się być podejmowanie tematyki badawczej związanej z syntezą nowych układów tego typu.
Zaprezentowane w niniejszym komunikacie badania mają na celu opracowanie wysoce wydajnych metod syntezy alkenylowych pochodnych POSS i SF na drodze reakcji hydrosililowania etynylotriorganosilanów i germananów oraz symetrycznie i niesymetrycznie dwupodstawionych alkinów monowodorosilseskwioksanem ($T_8(i\text{-Bu})_7(SiMe_2H)$) i oktawodorosferokrzemianem ($Q_8(SiMe_2H)_8$).

W badaniach wykorzystano spektroskopię IR - *in situ*, która pozwoliła na dokładny monitoring badanego procesu, a co za tym idzie wyznaczenie najkorzystniejszych warunków jego prowadzenia tj. rzeczywisty czas reakcji, temperatura i stężenie katalizatora. Za pomocą analiz NMR, HR MS oraz rentgenografii strukturalnej potwierdzono wysoką wydajność (wyd.=99%; wyd. izol.=80-93%) i selektywność (*β-E/α*=9/1*)* badanej reakcji oraz tworzenie się w znacznej przewadze produktów o geometrii *β-E* wiązań podwójnych. W ramach badań podjęto również próby zastąpienia szeroko stosowanych w syntezie chemicznej rozpuszczalników organicznych, przyjaznym środowisku nadkrytycznym dwutlenkiem węgla ($scCO_2$).

Finansowanie: Podziękowania za wsparcie finansowe dla projektu LIDER Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, numer LIDER/26/p527/L-5/13/NCBR/2014.

Literatura:

[1] (a) D.B. Cordes, P.D. Lickiss, F. Rataboul (2010) *Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes*, Chemical Reviews 110 (4):2081-2173. (b) G. Li, L. Wang; H. Ni; C. U. Pittman Jr (2001) *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review*, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers 11:123-154.
[2] (a) A. Sellinger, R. M. Laine (1996) *Silsesquioxanes as synthetic platforms. Thermally curable and photocurable inorganic/organic hybrids,* Macromolecules 29:2327-2330. (b) X. Su, H. Xu, Y. Deng, J. Li, W. Zhang, P. Wang (2008) *Preparation and optical limiting properties of a POSS-containing organic–inorganic hybrid nanocomposite,* Materials Letters 62:3818-3820.
[3] (a) Y. Itami, B. Marciniec, M. Kubicki (2004) *Functionalization of Octavinylsilsesquioxane by Ruthenium-Catalyzed Silylative Coupling versus Cross-Metathesis,* Chemistry –A European Journal 10:1239-1248. (b) P. Żak, C. Pietraszuk, B. Marciniec, G. Spólnik, W. Danikiewicz (2009) Efficient Functionalisation of Cubic Monovinylsilsesquioxanes *via* Cross-Metathesis and Silylative Coupling with Olefins in the Presence of Ruthenium Complexes, Advanced Synthesis &Catalysis 351:2675-2682. (c) J. Waehner, B. Marciniec, P. Pawluć (2007) *Functionalization of Vinylspherosilicates by Ruthenium-Catalyzed Silylative Coupling Reactions,* European Journal of Inorganic Chemistry 18:2975-2980.
[4] M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, B. Marciniec, J. Karasiewicz (2011) *New Fluorocarbofunctional Spherosilicates: Synthesis and Characterization,* Organometallics 30:2149-2153.
[5] F. J. Feher, K. J. Weller, J. J. Schwab (1995) *Reactions of hydrosilsesquioxanes and chlorosilsesquioxanes with phosphoranes,* Organometallics 14:2009-2017.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

SYNTEZA *IN SITU* MATERIAŁÓW HYBRYDOWYCH SiO_2-LIGNINA W CIECZACH JONOWYCH

Tadeusz Szalaty*, Łukasz Klapiszewski, Teofil Jesionowski

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: tadeusz.h.szalaty@doctorate.put.poznan.pl*

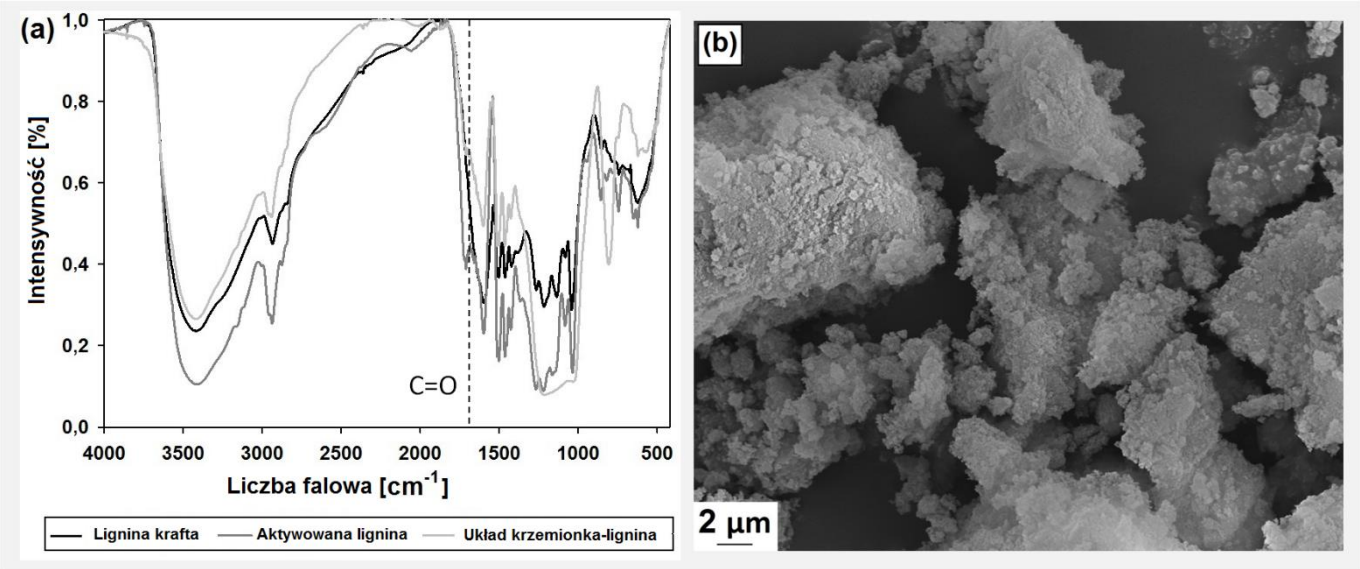
Abstrakt: Unikalne właściwości cieczy jonowych otwierają nowy kierunek w chemii ligniny. Dzięki nim możliwa jest do przeprowadzenia selektywna aktywacja biopolimeru, mająca na celu zwiększenie zawartości grup karbonylowych. Zabieg ten ma na celu polepszenie właściwości elektrochemicznych ligniny, dzięki ułatwionemu transportowi elektronów i protonów przez reaktywne grupy karbonylowe. W połączeniu z matrycą krzemionkową wzmocnieniu ulega wytrzymałość termiczna, mechaniczna oraz elektrokinetyczna finalnego materiału hybrydowego. Przeprowadzone badania miały na celu zaproponowanie nowatorskiej metody syntezy materiału hybrydowego SiO_2-lignina z wykorzystaniem wybranej cieczy jonowej.

Od kilkudziesięciu lat ciecze jonowe (z ang. *ionic liquids* – ILs) cieszą się niegasnącym zainteresowaniem wśród naukowców i technologów [1-3]. Związki te charakteryzują się unikalnymi właściwościami promującymi je w zastosowaniu jako rozpuszczalniki czy katalizatory reakcji chemicznych [1-4]. Dzięki czemu stosowane są nie tylko w laboratoriach, ale także wnikają w struktury przemysłowych linii technologicznych [2]. Ponadto prowadzone są zintensyfikowane badania nad wykorzystaniem tych organicznych soli jako medium w rozdziale komórki drewna [5]. Takie działania nie mają wyłącznie na celu opracowania bardziej konkurencyjnej metody pozyskiwania włókien celulozy [5], ale przede wszystkim ukierunkowane są na dokładniejsze poznanie struktury ligniny [6]. Z biopolimerem tym są wiązane duże nadzieje jako nowego źródła związków aromatycznych czy alifatycznych, co pozwoli uniezależnić rynek od wahań cen ropy naftowej [7]. W dodatku właściwości ligniny zachęcają do tworzenia nowatorskich materiałów hybrydowych z jej udziałem [8]. Aktualna literatura przedmiotu donosi o zastosowaniu omawianego biopolimeru w otrzymywaniu układów krzemionka-lignina [8,9], chityna-lignina [8,10] lub ditlenek tytanu-lignina [8]. Dzięki temu opracowano materiały, które z powodzeniem mogą być zastosowane jako funkcjonalny napełniacz polimerów [8,9] lub adsorbenty [8, 10]. Ponadto materiał taki można wykorzystać w elektrochemii [11], jednakże istotnym warunkiem jest zwiększenie zawartości grup karbonylowych w ligninie, co umożliwia na transport protonów i elektronów [12]. Warunek ten spełnić można przeprowadzając utlenianie biopolimeru nieorganicznymi utleniaczami takimi jak manganian(VII) potasu czy nadtlenek wodoru [8]. Niestety metoda ta niesie za sobą konsekwencje w postaci niekontrolowanej depolimeryzacji ligniny. Ograniczenie to można obejść stosując m.in. ciecze jonowe. Wcześniej zaznaczone kierunki zastosowania ILs rozszerzyć można do roli medium kontrolowanej reakcji aktywacji ligniny. Ponadto specyficzne właściwości cieczy jonowych umożliwiają na operowanie strukturą syntetyzowanej krzemionki, co w połączeniu z modyfikacją biopolimeru otwiera nową drogę w preparatyce materiału hybrydowego SiO_2-lignina.

Celem badań było zastosowanie metylosiarczanu(VI) 1-butylo-3-metyloimidazoliowego $[C_4C_1IM][MeSO_4]$ (Sigma-Aldrich), jako efektywnego czynnika aktywującego ligninę, poprzez selektywne utlenienie grup hydroksylowych do ugrupowań karbonylowych. Do zadanej ilości cieczy jonowej dodano ligninę Krafta (Sigma-Aldrich) i mieszano przez 1 h z prędkością obrotów równą 400 obr/min. Po upływie zadanego czasu dodano odpowiednią ilość krzemionki Syloid® 244 (Evonik),

tak, aby otrzymać układy 5:1, 1:1 oraz 1:5 części wagowych SiO_2 do ligniny. Następnie kontynuowano dalej mieszanie przez 30 min, co zakończono dodaniem 0,1 M HCl, który umożliwił na wyodrębnieni otrzymanej hybrydy. Po finalnym wysuszeniu układu, poddano go analizie fizykochemicznej, dyspersyjno-morfologicznej oraz elektrokinetycznej. Natomiast wykorzystaną ciecz jonową poddano regeneracji z zastosowaniem dodatku roztworu nadtlenku wodoru. Utleniacz ten miał na celu doprowadzić do całkowitej depolimeryzacji pozostałości ligniny w cieczy jonowej. W ostatnim kroku ciecz jonową pozbawiono lotnych substancji z zastosowaniem wyparki próżniowej, dzięki czemu zakończono proces.

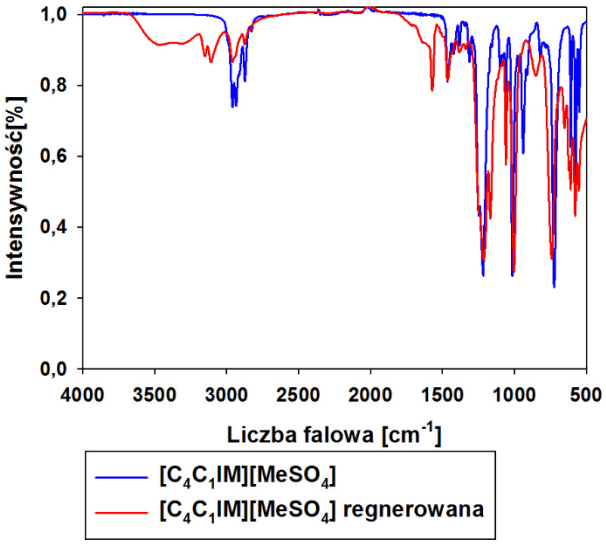
W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano aktywowaną w cieczy jonowej ligninę oraz układ hybrydowy SiO_2-lignina. Na widmie FTIR ligniny Krafta zaobserwowano odpowiadające jej grupom funkcyjnym pasma w przypisanych im zakresach liczby falowej (rysunek 1a). Ponadto na widmie aktywowanej ligniny zarejestrowano wyizolowane i intensywne pasmo grupy karbonylowej przy około 1720 cm^{-1}. Natomiast w przypadku otrzymanej hybrydy zaobserwowano pasma charakterystyczne dla obu prekursorów. O obecności krzemionki w układzie świadczy silne pasmo mostka siloksanowego Si-O-Si przy liczbie falowej około 1200 cm^{-1}.



Rysunek 1. (a) Widma FTIR ligniny Krafta, biopolimeru aktywowanego w $[C_4C_1IM][MeSO_4]$ oraz układu krzemionka-lignina; (b) mikrofotografia SEM układu SiO_2-lignina

Zarejestrowany obraz SEM zsyntetyzowanego układu krzemionki-ligniny przedstawia cząstki pierwotne, które mają tendencję do agregacji i aglomeracji. Ponadto struktury te są nieregularnego kształtu i znacznie odbiegają od morfologii charakterystycznej dla ligniny Krafta [9].

W toku badań istotnym aspektem było przeprowadzenie efektywnej regeneracji zastosowanej cieczy jonowej. Oceny efektywności procesu dokonano na podstawie wykonanych widm ATR. Porównując widmo czystej cieczy jonowej oraz jej zregenerowanego odpowiednika, zaobserwować można wszystkie charakterystyczne dla niej pasma. Jedynie zaobserwowano subtelne zmiany w intensywności niektórych pasm oraz pojawienie się sygnałów przypisanych grupie hydroksylowej. Taka informacja może świadczyć o niecałkowitym odparowaniu wody lub częściowej obecności zanieczyszczeń ligniną.



Rysunek 2. Widma ATR czystego metylosiarczanu(VI) 1-butylo-3-metyloimidazoliowego oraz po przeprowadzonym procesie regeneracji

Zaproponowana synteza układu krzemionka-lignina z etapem uwzględniającym aktywację biopolimeru cieczami jonowymi przebiegła z zadawalającym skutkiem. Na zebranych widmach FTIR zaobserwowano pasma świadczące zarówno o poprawności przeprowadzonej aktywacji, jak również o efektywności połączenia prekursorów. Ponadto na wykonanym zdjęciu SEM zaobserwowano obecność agregatów i aglomeratów cząstek pierwotnych tworzących układ. Dodatkowo wykonana regeneracja zastosowanej w toku badań cieczy jonowej przebiegła z zadawalającym rezultatem, co zostało potwierdzone zebranymi widmami ATR dla czystej IL oraz jej zregenerowanego odpowiednika.

Podziękowania: Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2016-2019 nr projektu IP2015 032574 (Iuventus Plus).

Literatura:

[1] J. Pernak, T. Rzemieniecki, K. Materna (2016) *Ionic liquids „in a nutshell" (history, properties and development)*, Chemik 9: 471-480
[2] N.V. Plechkova, K.R. Seddon (2008) *Applications of ionic liquids in the chemical industry*, Chemical Society Reviews 37: 123-150
[3] A. Pinkert, K.N. Marsh, S. Pang, M.P. Staiger (2009) *Ionic liquids and their interaction with cellulose*, Chemical Reviews 109: 6712-6728.
[4] T.L. Greaves, C.J. Drummond (2008) *Protic ionic liquids: Properties and applications*, Chemical Reviews 108: 206-237
[5] A. George, A. Brandt, K. Tran, S.M.S.N.S. Zahari, D. Klein-Marcuschamer, N. Sun, N. Sathitsuksanoh, J. Shi, V. Stavila, R. Parthasarathi, S. Singh, B.M. Holmes, T. Welton, B.A. Simmons, J.P. Hallett (2015) *Design of low-cost ionic liquids for lignocellulosic biomass pretreatment*, Green Chemistry 17: 1728-1734
[6] R. Prado, X. Erdocia, G.F. De Gregorio, J. Labidi, T. Welton (2016) *Willow lignin oxidation and depolymerization under low cost ionic liquid*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 4: 5277-5288
[7] F.G. Calvo-Flores, J.A. Dobado (2010) *Lignin as renewable raw material*, ChemSusChem 3: 1227-1235
[8] T. Jesionowski, M. Wysokowski, Ł. Klapiszewski (2017) *Zaawansowane materiały hybrydowe: teraźniejszość i przyszłość*, Przemysł Chemiczny 96(1): 133-138
[9] K. Bula, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski (2015) *A novel functional silica/lignin hybrid material as a potential bio-based polypropylene filler*, Polymer Composites 36: 913-922
[10] M. Wysokowski, Ł. Klapiszewski, D. Moszyński, P. Bartczak, T. Szatkowski, I. Majchrzak, K. Siwińska-Stefańska, V.V. Bazhenov, T. Jesionowski (2014) *Modification of chitin with kraft lignin and development of new biosorbents for removal of cadmium(II) and nickel(II) ions*, Marine Drugs 12: 2245-2268
[11] T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, G. Milczarek (2014) *Structural and electrochemical properties of multifunctional silica/lignin materials*, Materials Chemistry and Physics 147: 1049-1057

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

NANOKLASTERY SREBRA (AG NCS) – SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA SPEKTRALNA

Angelika Świtalska*, Bernard Juskowiak

Wydział Chemii, Pracownia Chemii Bioanalitycznej, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
** e-mail: switalskaang@gmail.com*

Abstrakt: Nanomateriały zostały uznane za najbardziej fascynującą dziedzinę badań naukowych w ostatnich dekadach i wyznaczają trendy współczesnej nauki. Szczególnie nanoklastery srebra (Ag NCs) syntezowane na matrycy DNA, jako nowa klasa barwników fluorescencyjnych o unikalnych właściwościach spektralnych, posiadają duży potencjał badawczy. Ostatnie badania wykazały niezwykłe zastosowanie tych nanomateriałów w wielu dziedzinach, od biologii molekularnej po obrazowanie komórkowe i diagnostykę medyczną.

Nanoklastery metali (NCs), jako odpowiedniki barwników organicznych i kropek kwantowych (QD), przykuły uwagę naukowców z uwagi na ich doskonałe właściwości, tj. fotostabilność, biokompatybilność oraz subnanometrowe wielkości (rozmiar < ~ 2.0 nm). Typowym przykładem są nanoklastery srebra stabilizowane oligonukleotydami DNA (Ag NCs – DNA). Jony Ag^+ wykazują silne powinowactwo wiązania z zasadami cytozynowymi (C) tworząc kompleks C-Ag^+-C. Dobór odpowiedniej matrycy DNA pozwala kontrolować właściwości fluorescencyjne nanoklasterów [1,2].
Zbadano 6 szablonów DNA bogatych w zasady cytozynowe (C) pod kątem ich zdolności do tworzenia struktur Ag NCs. Tabela 1 przedstawia przegląd tych sekwencji. Pierwsze 3 zawierają odpowiednio 6, 9 i 12 zasad cytozynowych (ONC6, ONC9, ONC12), natomiast kolejne są analogiczne i zawierają na końcu 5' kotwicę cholesterolową.

Tabela 1. Sekwencje DNA stosowane w badaniach

Sekwencja	Symbol
5'-AGGTCGCCGCCC-3'	ONC6
5'-CCCACCCACCC-3'	ONC9
5'-CCCACCCACCCACCCA-3'	ONC12
5'-Ch-AGGTCGCCGCCC-3'	ChONC6
5'-Ch-CCCACCCACCC-3'	ChONC9
5'-Ch-CCCACCCACCCACCCA-3'	ChONC12

Nanoklastery srebra syntezowane na niciach DNA charakteryzowano za pomocą spektroskopii UV/Vis, spektroskopii dichroizmu kołowego (CD), spektroskopii fluorescencyjnej i mikroskopii elektronowej transmisyjnej (TEM).

Literatura:

[1] I. Diez, R.H.A. Ras (2011) *Fluorescent silver nanoclusters*, Nanoscale 3: 1963–1970.
[2] J. M. Obliosca, C. Liu, R.A. Batson, M.C. Babin, J.H. Werner, H. Ch. Yeh (2013) *DNA/RNA Detection Using DNA-Templated Few-Atom Silver Nanoclusters*, Biosensors (Basel): 3185–200.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

ZMIANY KONFORMACYJNE W ŻELU SKROBIOWYM ANALIZOWANE METODĄ LOW-FIELD NMR

Katarzyna Walkowiak[1,2,*], Łukasz Masewicz[1], Joanna Le Thanh-Blicharz[3], Jacek Lewandowicz[4], Paulina Maciejewska[1], Hanna Maria Baranowska[1]

[1]Katedra Fizyki i Biofizyki, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul.Wojska Polskiego 38/42. 60-637 Poznań
[2]Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań
[3]Zakład Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego w Poznaniu, ul. Starołęcka 40, 61-361 Poznań
[4]Wydział Inżynierii i Zarządzania, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań
[*]e-mail: katarzyna.pers@ up.poznan.pl

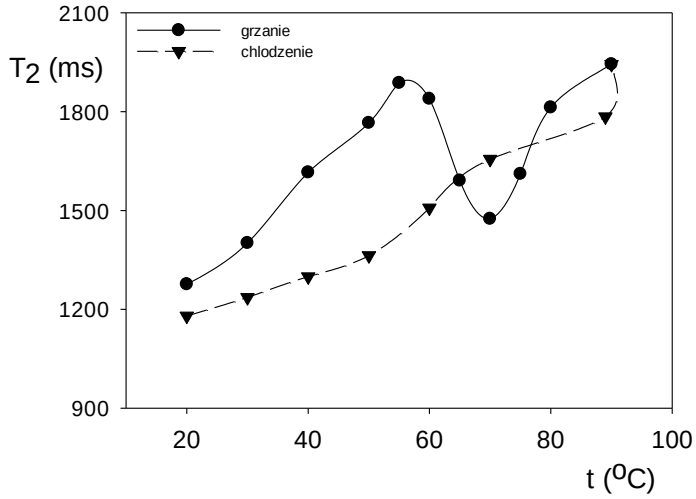
Abstrakt: Skrobia jest biopolimerem wykorzystywanym w wielu gałęziach przemysłu. Na skutek ogrzewania wodnej zawiesiny skrobi uzyskuje się zol, który po ochłodzeniu może koagulować tworząc żel. Temperaturowe właściwości mieszanin skrobiowo-wodnych analizuje się głównie metodami reologicznymi. Wyniki uzyskane tymi metodami odzwierciedlają jedynie makroskopowe zmiany w układzie. W prezentowanej pracy analizowano zmiany konformacyjne zawiesiny skrobi w trakcie ogrzewania i chłodzenia. Wykorzystano metodę LF-NMR (niskopolowy rezonans magnetyczny). Jest to metoda pozwalająca na śledzenie zmian dynamiki molekularnej wody w układzie. Uzyskane wyniki pozwalają na charakterystykę przemian strukturalnych biopolimeru na poziomie molekularnym.Na podstawie charakterystyki temperaturowej układu określono temperaturę, w której cała skrobia zmieniła postać z granuli na sieć polimerową. Podczas chłodzenia układu określona została energia aktywacji ruchu molekuł wody w sieci polimerowej.

W ostatnich latach obserwuje się, iż jednym z najbardziej uniwersalnych oraz wielofunkcyjnych surowców wykorzystywanym w przemyśle spożywczym jest skrobia różnego typu. Skrobia jest polisacharydem pochodzenia roślinnego [1]. Naturalnie występuje w postaci ziaren których wielkość i kształt zależy od rodzaju rośliny. Ziarna skrobi zbudowane są z warstw złożonych z dużych krystalicznych agregatów zwanych trichidami, biegnących od zewnętrznej do środkowej części ziarna. Obok tych agregatów krystalicznych w ziarnie znajdują się jeszcze struktury amorficzne. Większość skrobi stanowi składnik żywności. Jest między innymi stosowana jako niskokaloryczny substytut spożywczy. Szacuje się, że około jednej trzeciej produkcji światowej, przeznaczone jest dla innych niż spożywcza, gałęzi przemysłu i wykorzystywane jest w różnych procesach technologicznych. Skrobię wykorzystuje się w przemyśle farmaceutycznym, tekstylnym, przy produkcji paliw, czy biodegradowalnych opakowań oraz termoplastycznych materiałów o znacznie ulepszonych właściwościach [2]. Temperaturową charakterystykę zmian w układach skrobiowo-wodnych prowadzi się głównie metodami reologicznymi [3,4].

Badania temperaturowych zmian w układzie skrobiowo-wodnym wykorzystano skrobię ziemniaczaną. 5% zawiesinę skrobi umieszczono w probówce pomiarowej i zamknięto parafilmem. Objętość próbki wynosiła 0,3 cm^3. Do śledzenia zmian dynamiki molekularnej wody w badanym układzie skrobiowym wykorzystano metodę niskopolowego NMR. Badania LF-NMR pozwalają na charakterystykę przemian strukturalnych biopolimeru na poziomie molekularnym [5]. Pomiary czasów relaksacji spin-spin T_2 przeprowadzono wykorzystując impulsowy spektrometr ^1H NMR (ELLAB, Poznań, Poland) pracujący przy częstotliwości 15MHz wyposażony w integralny system kontroli temperatury. Badania wykonano w zakresie temperatur od 20 do 90°C zarówno ogrzewając i chłodząc próbkę. Do pomiarów wykorzystano ciąg impulsów CPMG. Obliczenia wartości T_2 wykonano wykorzystując dedykowany program

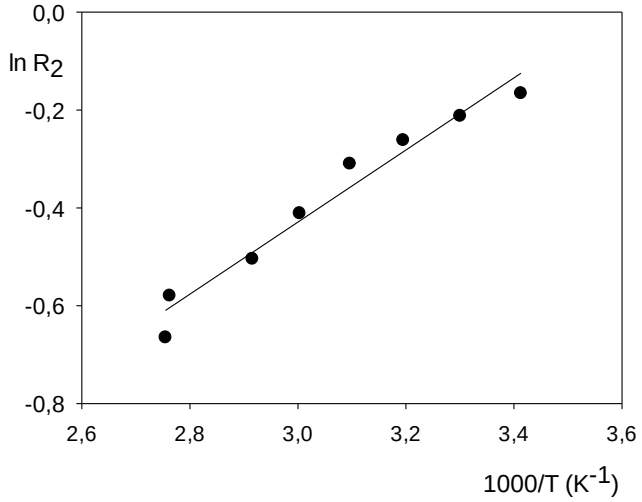
obliczeniowy. Analiza statystyczna wykazała, że wartości czasów relaksacji są obarczone błędem pomiarowym mniejszym niż 4%.

Temperaturową charakterystykę zmian wartości czasów relaksacji spin-spin T_2 w badanym układzie przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Temperaturowe zmiany wartości czasów relaksacji spin-spin T_2 w 5% układzie skrobi ziemniaczanej.

Zmiany szybkości relaksacji spin-spin R_2 w trakcie ochładzania układu żelu skrobi ziemniaczanej przedstawiono na rysunku 2. Stwierdzono, że w całym zakresie temperatur, zależność $\ln(R_2) = f(T^{-1})$ jest liniowa. Obliczono wartość energii aktywacji ruchu rotacyjnego molekuł wody w sieci polimerowej tworzonej w trakcie ochładzania układu.



Rysunek 2. Zmiany szybkości relaksacji spin-spin R_2 z temperaturą w trakcie ochładzania żelu.

Na podstawie charakterystyki temperaturowej układu określono temperaturę początku i końca kleikowania. Przedstawione wyniki pokazują, że w temperaturze około 55°C rozpoczyna się zmiana z postaci granuli skrobiowej na sieć polimerową. Powyżej tej temperatury obserwuje się spadek wartości T_2 mimo, że temperatura układu wzrasta. Zmniejszenie wartości czasu relaksacji jest skutkiem ograniczania ruchów molekularnych wody wiążącej się z biopolimerem. W temperaturze 65°C obserwuje się minimum wartości T_2. Jest to temperatura, w której następuje całkowita zmiana konformacyjna skrobi i zostaje utworzona sieć. Podczas chłodzenia układu obserwuje się monotoniczny spadek wartości T_2 wraz ze spadkiem temperatury układu. Jest to typowy przebieg temperaturowych zmian parametrów relaksacyjnych w żelach skrobiowych [3-5].

Temperaturowe zmiany szybkości relaksacji spin-spin R_2 (= T_2^{-1}) można opisać zależnością typu Arrheniusa [6] opisana zależnością:

$$R_2 \sim exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad (1)$$

gdzie: T – temperatura w skali bezwzględnej, R – stała gazowa, E_a – energia aktywacji ruchu rotacyjnego molekuł wody

Wartość energii aktywacji ruchu rotacyjnego molekuł wody w tworzonym żelu wynosi 18kJ mol^{-1}. Uzyskana wartość energii aktywacji jest duża. Molekuły wody mają ograniczoną możliwość ruchów rotacyjnych. Molekuły wody w strukturze sieci biopolimerowej mogą być wiązane wiązaniem wodorowym lub jonowym. W przypadku wysokiej wartości energii aktywacji można wnioskować, że molekuły wody są wiązane w węzłach sieci. Świadczą o tym również małe wartości czasów relaksacji spin-spin T_2.

Literatura:

[1] T.Fortuna, D.Gałkowska., L.Juszczak (2004) *Porównanie właściwości reologicznych wybranych preparatów skrobi modyfikowanej* Acta Sci Pol.,Technol.Aliment. 3(1): 21-32

[2] A.Folentarska, M.Krystyjan, H.M.Baranowska, W.Ciesielski (2016) *Renewable Raw materials as an alternative to receiving biodegradable materials,* Chemistry Environment Biotechnology

[3] J. Lewandowicz, H.M. Baranowska J. Le Thanh-Blicharz, A. Makowska (2015) *Water binding capacity in waxy and normal rice starch pastes*.Proceedings of the 11th ICPG p. 69-72

[4] J. Lewandowicz, H.M. Baranowska, A Szwengiel, J. Le Thanh-Blicharz (2016), *Molecular structure vs. functional properties of waxy and normal corn starch*. Proceedings of the 12th ICPG p. 53 - 57

[5] H.M.Baranowska, M.Sikora, M.Krystyjan, P.Tomasik (2011*) Analysis of the formation of starch – hydrocolloid binary gels and their structure based on the relaxation times of the water molecules*, Polimery 56(6): 478-483

[6] W. Derbyshire (1992) *Introduction to the physical basis of NMR, w:* J.E de Certaines, W.M.M. Bovee, F. Podo *Magnetic Resonance Spectroscopy in Biology and Medicine,* Pergamon Press Oxford

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

FOTOKATALITYCZNA DEGRADACJA ZANIECZYSZCZEŃ FENOLOWYCH Z WYKORZYSTANIEM UKŁADU HYBRYDOWEGO SZKIELET GĄBKI MORSKIEJ – SULFONOWANA FTALOCYJANINA ŻELAZA(III)

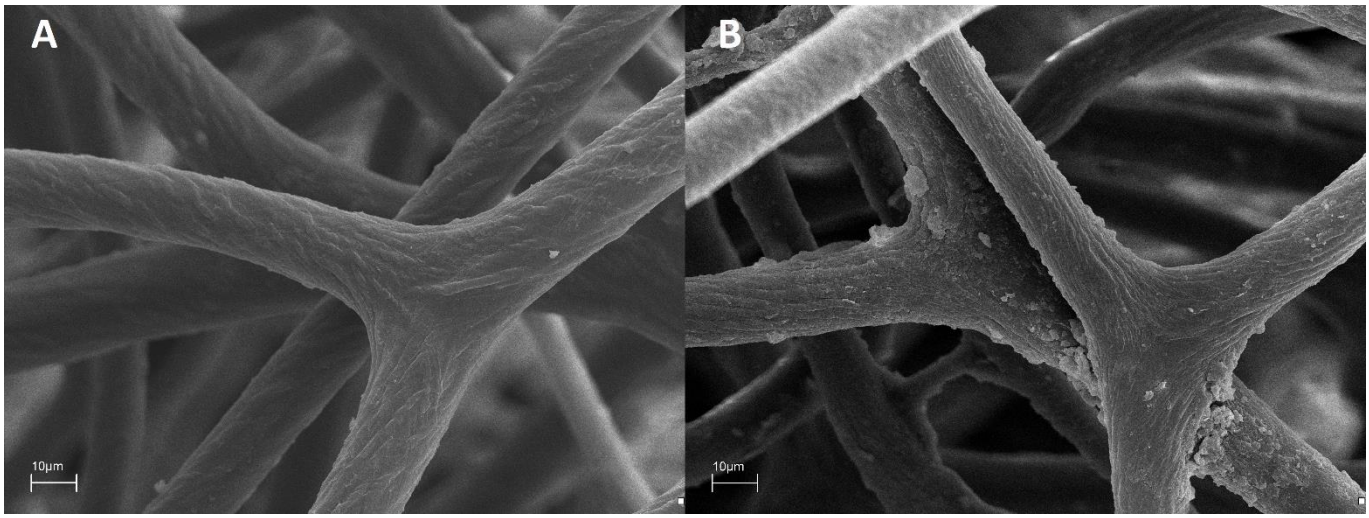
Ewelina Weidner[1]*, Małgorzata Norman[1], Agnieszka Zgoła-Grześkowiak[2], Teofil Jesionowski[1]

[1] *Instytut Technologii i Inzynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2] *Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
** e-mail: ewelina.weidner@gmail.com*

Abstrakt: Celem prowadzonych badań było zbadanie oddziaływań w układzie hybrydowym otrzymanym przez adsorpcję ftalocyjaniny żelaza(III) na szkielecie gąbki morskiej *Hippospongia communis* oraz weryfikacja fotokatalitycznych właściwości otrzymanego układu w procesie degradacji zanieczyszczeń fenolowych. Zbadano wpływ czasu, pH roztworu oraz wyjściowego stężenia barwnika na efektywność procesu adsorpcji. W celu określenia charakteru oddziaływań w powstałym układzie przeprowadzono szereg analiz fizykochemicznych i strukturalnych takich jak: FT-IR, TGA, DTA, EDS oraz SEM. Ponadto wykazano, iż otrzymany układ katalityczny osiąga wysokie wydajności usuwania związków fenolowych szczególnie w obecności promieniowania UV oraz nadtlenku wodoru przy małych stężeniach zanieczyszczeń w roztworze (2 mg/L).

Fenole są źródłem poważnych zanieczyszczeń wód powierzchniowych, wód podziemnych oraz gleby [1]. Zostały sklasyfikowane jako zanieczyszczenia wysokiego ryzyka (*Priority Pollutants*) przez US Environmental Protection Agency. Zważywszy na ich wysoką genotoksyczność, mutagenność oraz kancerogenność już w niewielkich stężeniach ich obecność w źródłach wody stanowi ogromne ryzyko zdrowotne dla organizmów żywych oraz ekosystemu wodnego [2]. Zanieczyszczenia fenolowe dostają się do środowiska głównie za sprawą przemysłu chemicznego (produkcja farmaceutyków, polimerów, pestycydów itp.), petrochemicznego, papierniczego i tekstylnego, garbarnii oraz niektóryh gałęzi przemysłu spożywczego (fabryki oliwy z oliwek, destylarnie wina) [3], a także ścieków przemysłowych zawierających farby, barwniki oraz pozostałości po obróbce węgla. Podobieństwa i złożoność związków fenolowych oraz ich brak biodegradowalności sprawiają, że konwencjonalne metody fizykochemicznego i biologicznego oczyszczania nie wystarczają do ich całkowitego usunięcia. Fotokatalityczna degradacja okazuje się być wydajną metodą utleniania oraz całkowitej mineralizacji związków fenolowych. Reakcja ta, będąca typem zaawansowanego procesu oksydacji, przebiega z użyciem fotokatalizatorów. Ftalocyjaniny dzięki obecności w ich strukturze układu sprzężonych wiązań podwójnych zawierającego 18 zdelokalizowanych elektronów [4] wykazują szereg cech przydatnych do skutecznej degradacji związków fenolowych w procesie fotokatalizy takich jak właściwości katalityczne i fotochemiczne, fotokonduktywność oraz zdolność do reakcji redoks [5]. Wyniki wcześniej prowadzonych badań [6,7] potwierdziły skuteczność ftalocyjanin jako kataliztorów heterogenicznych w procesie degradacji fenolu.
Ftalocyjanina żelaza(III) (FePC) została zaadsorbowana na powierzchni sponginowego szkieletu gąbki morskiej *Hippospongia communis* należącego do gromady gąbek pospolitych *Demospongiae*. Zbadano wpływ czasu, pH roztworu oraz wyjściowego stężenia barwnika na proces adsorpcji. Największą wydajność (99,25%) procesu osiągnięto dla pH = 2, stężenia wyjściowego barwnika 200 mg/L oraz czasu 300 minut. Powstały w ten sposób materiał hybrydowy wykorzystano w procesie fotodegradacji związków fenolowych w roli katalizatora. Zbadano skuteczność usuwania fenolu, chlorofenolu oraz fluorofenolu. Proces degradacji prowadzono przez 60 minut w świetle UV i obecności nadtlenku wodoru. Wydajność unieszkodliwiania zanieczyszczeń fenolowych sprawdzano za pomocą wysokosprawnej chromoatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną.
W celu określenia charakteru oddziaływań pomiędzy szkieletem gąbki morskiej, a sulfonowaną

ftalocyjaniną żelaza(III) przeprowadzono szereg analiz fizykochemicznych i strukturalnych, takich jak: FT-IR, TGA, DTA, EDS oraz SEM. Ich wyniki pośrednio potwierdziły skuteczność procesu adsorpcji ftaocyjaniny żelaza(III) na powierzchni białkowego szkieletu *H. communis*. Na podstawie otrzymanych wyników analizy FT-IR stwierdzono, iż widmo układu otrzymanego po procesie adsorpcji posiada sygnały pochodzące od grup funkcyjnych zarówno gąbki, jak i barwnika. Ponadto maksima sygnałów układu hybrydowego uległy przesunięciu względem materiałów pierwotnych, co stanowi dowód połączenia chemicznego ftalocyjaniny żelaza(III) ze sponginowym szkieletem *H. communis*. Analizując wyniki analizy termograwimetrycznej ustalono trwałość termiczną układu hybrydowego, która okazała się wyższa niż dla samego szkieletu gąbki morskiej. Układ ten jest trwały do temperatury 300 °C wykazując niewielki ubytek masy (ok. 10%). Na podstawie wyników analizy termicznej różnicowej wykazano, iż wszystkie przemiany chemiczne lub fizyczne zachodzące w materiale pod wpływem ogrzewania są reakcjami egzotermicznymi. Analizując wyniki przeprowadzonej analizy EDS zauważalny jest znaczny wzrost zawartości żelaza w układzie hybrydowym względem szkieletu gąbki morskiej, co pośrednio dowodzi skuteczności procesu adsorpcji ftalocyjaniny żelaza(III) na jego powierzchni. Obserwacji SEM dokonano w celu przeprowadzenia analizy morfologicznej i mikrostrukturalnej gąbki morskiej *Hippospongia communis* przed i po procesie adsorpcji prowadzonej przy stężeniu początkowym barwnika 500 mg/L, pH = 2 oraz czasie trwania procesu 240 min. Obraz uzyskany przez analizę SEM (Rys. 1A) ukazuje „siateczkowatą" strukturę sponginy, a także poświadcza występowanie struktury włóknistej gąbek morskich. Po procesie adsporpcji (Rys. 1B) widoczne są nierównomiernie rozmieszczone na włóknach gąbki skupiska cząsteczek barwnika, co dowodzi skuteczności procesu adsorpcji ftalocyjaniny żelaza(III) na powierzchni szkieletu *H. communis*.



Rysunek 1. Fotografie SEM szkieletu gąbki morskiej *Hippospongia communis* przed (A) i po (B) procesie adsorpcji ftalocyjaniny żelaza(III)

Udowodniono skuteczność badanego układu hybrydowego w neutralizacji zanieczyszczeń fenolem, fluoro- oraz chlorofenolem. Analizowany katalizator najlepiej sprawdził się w obecności światła UV oraz nadtlenku wodoru przy małych stężeniach zanieczyszczeń w roztworze (2 mg/L) osiągając 100% wydajność zarówno dla fenolu, jak i jego pochodnych. Najlepsze wyniki odnotowano dla roztworów fluorofenolu, w których stuprocentowa utylizacja zanieczyszczeń następowała już po 20 minutach, co może mieć związek z dużą reaktywnością chromoforu fluorowego. Odnotowano również większą wydajność procesu degradacji chloro- i fluorofenolu z porównaniu z fenolem, jeśli stężenia wyjściowe ich roztworów były wyższe (20 mg/L), osiągając wartość na poziomie ok. 86% w obu przypadkach. Szczegółowe wartości wydajności utylizacji zanieczyszczeń fenolowych przez układ katalityczny względem czasu przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki wydajności usuwania fenolu, chloro- i fluorofenolu w zależności od czasu trwania procesu degradacji

czas [min]	Wydajność [%]					
	2mg/L fenol, FePc HcS, H_2O_2, UV	2mg/L F-fenol, FePc HcS, H_2O_2, UV	2mg/L Cl-fenol, FePc HcS, H_2O_2, UV	20mg/L fenol, FePc HcS, H_2O_2, UV	20mg/L F-fenol, FePc HcS, H_2O_2, UV	20mg/L Cl-fenol, FePc HcS, H_2O_2, UV
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	76,50	94,01	85,79	28,51	62,62	64,03
20	87,68	98,82	92,80	38,50	74,28	77,31
30	96,20	100,00	96,03	46,31	77,70	81,48
40	99,41	100,00	100,00	50,57	81,83	84,20
50	100,00	100,00	100,00	54,90	84,43	85,80
60	100,00	100,00	100,00	58,91	86,20	86,33

Podsumowując, zoptymalizowany przebieg procesu adsorpcji pozwolił na otrzymanie układu hybrydowego szkielet gąbki morskiej – ftalocyjanina żelaza(III) z wysoką wydajnością. Szereg analiz fizykochemicznych umożliwił ustalenie oddziaływań pomiędzy adsorbentem, a adsorbatem oraz dowiódł ich połączenia chemicznego. Otrzymany układ został z powodzeniem zastosowany jako katalizator w procesie fotokatalitycznej degradacji fenolu, chloro- i fluorofenolu z roztworów wodnych.

Finansowanie: Pracę wykonano w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DS-MK/0710.

Literatura:

[1] B. Wan, F. Dong, S. Chen, M. Chen, Y. Bai, J. Tan, F. Li, Q. Wang (2016), *Phenolic endocrine disrupting chemicals in an urban receiving river (Panlongriver) of Yunnan–Guizhou plateau: Occurrence, bioaccumulation and sources*, Environmental Safety, 128, 133-142

[2] A. Nguyen, C. Hsie, R. Juang (2016), *Substituent effects on photodegradation of phenols in binary mixtures by hybrid H_2O_2 and TiO_2 suspensions under UV irradiation*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 62, 68-75

[3] L. Martínkov, M. Kotik, E. Markov, L. Homolka (2016), *Biodegradation of phenolic compounds by Basidiomycota and its phenol oxidases: A review*, Chemosphere, 149, 373-382

[4] M. Yıldırım, O. Köysal, G. Önsal, E. Gümüş (2016), *Effect of iron phthalocyanine (FePc) concentration on electrical and dielectric properties of the nematic liquid crystal composites*, Journal of Molecular Liquids, 223, 868-872

[5] Q. Wang, H. Lic, J. Yang, Q. Sun, Q. Li, J. Yang (2016), *Iron phthalocyanine-graphene donor-acceptor hybrids forvisible-light-assisted degradation of phenol in the presence of H_2O_2*, Applied Catalysis B: Environmental, 192, 182-192

[6] H. Mackintosh, P. Budd, N. McKeown (2008), *Catalysis by microporous phthalocyanine and porphyrin network polymers*, Journal of Materials Chemistry, 18, 573-578

[7] J. Yang, G. Sun,Y. Gao, H. Zhao, P. Tang, J. Tan, A. Lu, D. Ma (2013), *Direct catalytic oxidation of benzene to phenol over metal-free graphene-based catalyst*, Energy & Environmental Science, 6, 793-798

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

NANOSREBRO JAKO MODYFIKATOR BIOAKTYWNOŚCI CEMENTU KOSTNEGO

Marcin Wekwejt[1]*, Beata Świeczko-Żurek[1], Anna Pałubicka[2]

[1] Zakład Biomateriałów, Katedry Inżynierii Materiałowej i Spajania, Politechniki Gdańskiej
[2] Zakład Mikrobiologii, Szpitala Specjalistycznego w Kościerzynie & Katedra i Klinika Chirurgii Onkologicznej, Gdański Uniwersytet Medyczny
** e-mail: marcin.wekwejt@pg.edu.pl*

Abstrakt: Zaproponowano modyfikację cementu kostnego poprzez zastosowanie dodatku w postaci nanosrebra w celu nadania mu właściwości bioaktywnych. Przeprowadzono badania degradacji, zwilżalności, bakteriobójcze oraz wstępne badania kliniczne. Stwierdza się, że zmodyfikowany w ten sposób cement kostny może być skuteczną alternatywą dla cementów z antybiotykami.

Cement kostny to biomateriał wykorzystywany do uzupełniania ubytków kostnych, stabilizacji skomplikowanych złamań i utwierdzania implantów. W ostatnim czasie wykorzystywane są bioaktywne cementy kostne – zawierające antybiotyki. Znajdują one zastosowanie w terapii infekcji oraz jej profilaktyce. W dobie rosnącej antybiotykoodporności i mutacji mikroorganizmów skuteczniejszą alternatywą dla medycyna ma być bioaktywny cement kostny z nanometalami [1-4].

Celem badań jest sprawdzenie zaproponowanej modyfikacji cementu kostnego przy wykorzystaniu nanosrebra w aspekcie nadania mu właściwości bioaktywnych. Zostały przeprowadzone następujące badania: kąta zwilżania, degradacji w warunkach symulujących organizm człowieka, strefy zahamowania wzrostu bakteryjnego oraz wstępne badania kliniczne.

Na podstawie przeprowadzony badań stwierdzono, że zastosowany modyfikator nie wpływa na proces degradacji w warunkach symulujących organizm oraz wartość kąta zwilżania. Natomiast jest skutecznym dodatkiem w celu nadawania cementu kostnemu właściwości bioaktywnych, w dwóch kluczowych aspektach: bakteriobójczych oraz osteointegracyjnych.

Literatura:

[1] M. Wekwejt, B. Świeczko-Żurek, M. Szkodo: Requirements, modifications and methods of mechanical testing of bone cement – literature review. European Journal of Medical Technologies. 2017;3(16):1-10.
[2] M. Wekwejt, B. Świeczko-Żurek: Badania bioaktywności modyfikowanego cementu kostnego – przegląd literaturowy. Inżynier i Fizyk Medyczny. 2017;4: 261-268.
[3] B. Świeczko-Żurek, M. Wekwejt, A. Pałubicka: Degradation of implantable materials – in vivo and in vitro research. European Journal of Medical Technologies. 2017;4(16)
[4] B. Świeczko-Żurek B., Inkielewicz-Stępniak I., Siwicka K. *The influence of biological environment on the silver coated implants*. International Journal of Sciences: Basic and Applied Research. 2016;26:341-355.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

MODYFIKACJA SILSESKWIOKSANÓW ALKALOIDAMI CHINOWCA NA DRODZE REAKCJI HYDROSILILOWANIA

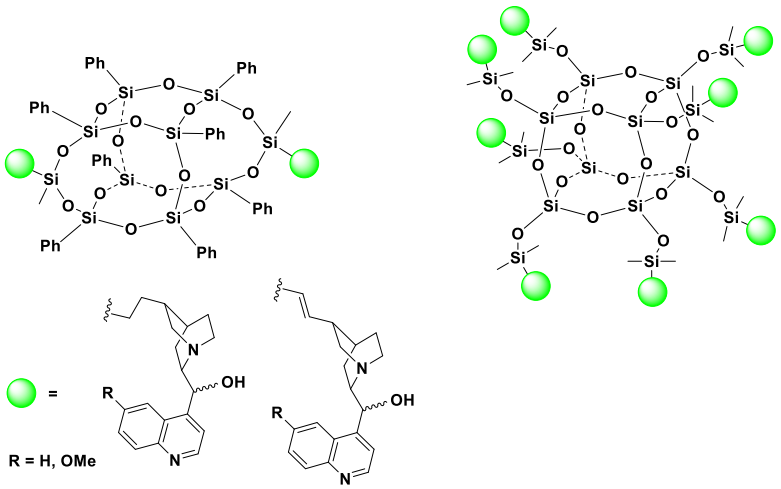
Grzegorz Wilkowski[1]*, Mariusz Majchrzak[1], Karol Kacprzak[2]

[1] *Zakład Chemii Metaloorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań*
[2] *Pracownia Chemii Bioorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań*
** e-mail: grzegorz.wilkowski@amu.edu.pl*

Abstrakt: Przedmiotem prezentacji jest synteza silseskwioksanów dekorowanych alkaloidami chinowca na drodze reakcji hydrosililowania. W reakcjach wykorzystano reaktywne wiązania Si-H występujące w silseskwioksanach oraz grupy winylowe i acetylenowe zawarte w cząsteczkach chininy oraz 10,11-didehydrochininy. Reakcje prowadzono z wykorzystaniem kompleksów platyny.

Silseskwioksany, zbudowane z nieorganicznego rdzenia oraz organicznych podstawników, stanowią doskonały materiał do dalszych modyfikacji w kierunku tworzenia materiałów hybrydowych. Szereg ich atrakcyjnych cech, takich jak dobrze zdefiniowana nanostruktura oraz możliwość zmiany właściwości fizykochemicznych docelowych materiałów sprawiają, że w wielu ośrodkach naukowych prowadzone są badania z ich wykorzystaniem. Wprowadzenie do ich struktury reaktywnych grup funkcyjnych, przykładowo Si-H, pozwala na modyfikacje katalityczne między innymi na drodze reakcji hydrosililowania z użyciem kompleksów platyny. Proces ten umożliwia użycie wielu atrakcyjnych substratów zawierających w swej strukturze reaktywną grupę winylową bądź acetylenową [1]. Alkaloidy chinowca, znane ze swoich właściwości jako leki przeciwko malarii, a także organo-katalizatory oraz chiralne selektory, stanowią jedną z najważniejszych grup alkaloidów [2]. Ze względu na posiadane w swej strukturze terminalne wiązanie nienasycone (winylowe lub acetylenowe), związki te doskonale nadają się do modyfikacji na drodze reakcji hydrosililowania z wykorzystaniem niewielkich ilości kompleksu platyny [3].

Przedstawione materiały hybrydowe, zbudowane z alkaloidów chinowca osadzonych na silseskwioksanie, poddane są aktualnie badaniom fizykochemicznym oraz testom w katalizie asymetrycznej, zarówno w układzie homogenicznym jak i heterogenicznym.



Finansowanie: Badania zostały wykonane w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki: Opus 11 2016/21/B/ST5/00297.

Literatura:

[1] M. Walczak, R. Januszewski, M. Majchrzak, M. Kubicki, B. Dudziec, B. Marciniec (2017) *Unusual cis and trans architecture of dihydrofunctional double-decker shaped silsesquioxane and synthesis of its ethyl bridged π-conjugated arene derivatives*, New Journal of Chemistry, 241, 3290-3296

[2] K. Kacprzak, I. Skiera, M. Piasecka, Z. Paryzek Chemical Reviews (2016) *Alkaloids and Isoprenoids Modification by Copper(I)-Catalyzed Huisgen 1,3-Dipolar Cycloaddition (Click Chemistry): Toward New Functions and Molecular Architectures*, 116, 5689-5743

[3] M. S. DeClue, J. S. Siegel Organic and Biomolecular Chemistry (2004) *Polysiloxane-bound ligand accelerated catalysis: a modular approach to heterogeneous and homogeneous macromolecular asymmetric dihydroxylation ligands*, 2, 2287-2298

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

FUNKCJONALNE MATERIAŁY HYBRYDOWE OTRZYMANE Z WYKORZYSTYWANIEM MnO_2 ORAZ LIGNINY AKTYWOWANEJ W CIECZACH JONOWYCH – CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE ELEKTROCHEMICZNE

Łukasz Klapiszewski[1]*, Tadeusz Szalaty[1], Bartosz Zawadzki[1], Beata Kurc[2], Teofil Jesionowski[1]

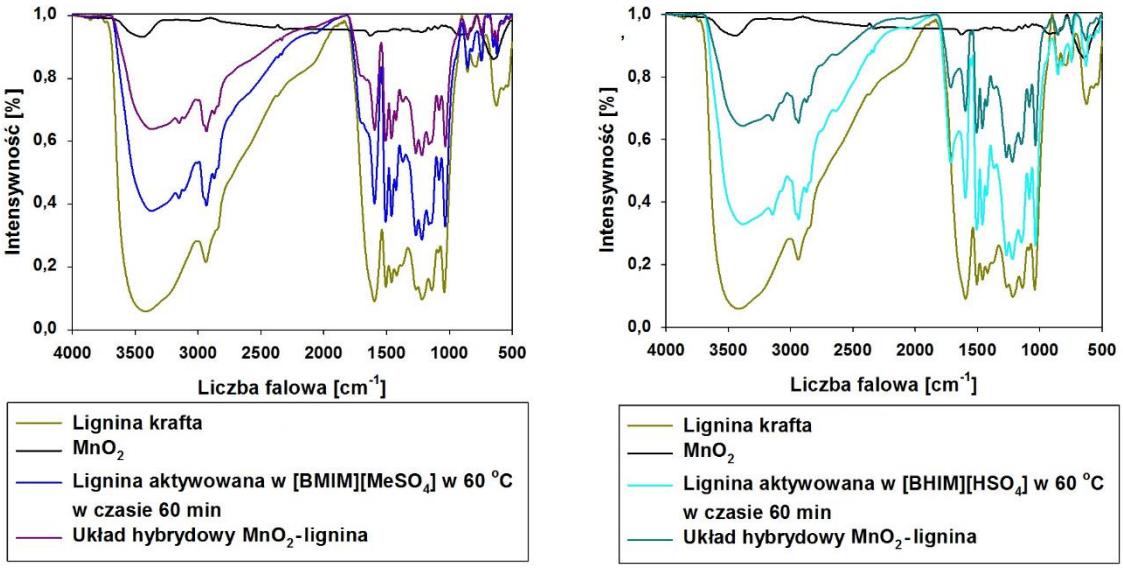
[1] Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2] Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl*

Abstrakt: Wykorzystanie tanich, łatwo dostępnych i przyjaznych środowisku naturalnemu materiałów wpisuje się w aktualne trendy badań współczesnej chemii i technologii chemicznej. W tym celu podjęto w ramach prezentowanych badań próbę otrzymania materiału hybrydowego przy użyciu tlenku manganu(IV) i ligniny aktywowanej wybranymi imidazoliowymi cieczami jonowymi. Przeprowadzając aktywację z wykorzystaniem protonowej i aprotonowej cieczy jonowej uzyskano zmodyfikowany biopolimer, który następne wykorzystano do otrzymania materiału hybrydowego MnO_2–lignina. Układ scharakteryzowano pod kątem jego potencjalnego, przyszłego wykorzystania w zastosowaniach elektrochemicznych.

Największym odnawialnym źródłem materii na świecie jest masa lignocelulozowa. W jej skład zazwyczaj wchodzi biopolimer – lignina oraz dwa polisacharydy: celuloza i hemiceluloza [1]. Ściany komórek roślin zbudowane są z układu trzech podstawowych jednostek budulcowych tworzących kompozyt. System taki zapewnia wysoką odporność mechaniczną i chemiczną organizmu roślinnego. Ponadto warunkuje on wysoką odporność na wyboczenie, zginanie i skręcenie [2]. Lignina nie występuje naturalnie w stanie wolnym, ponieważ jest silnie związana z hemicelulozą i celulozą [3]. Podczas przetwarzania surowca drzewnego jako główny produkt otrzymuje się celulozę. Natomiast ligninę traktuje się jako produkt uboczny, który przeznaczony jest w 98% do celów energetycznych [1,3]. Poszukiwanie nowych zastosowań dla produktów odpadowych otworzyło drogę dla badań nad ligniną. Jedną z nich jest szukanie w ligninie rezerwuaru łatwo dostępnych substytutów węgla i związków aromatycznych [1]. W celu prawy właściwości biopolimeru można połączyć ją w nowatorski materiał hybrydowy. Aby dokonać poprawy powinowactwa pomiędzy składnikiem organicznym i nieorganicznym w takim układzie, przeprowadzana jest modyfikacja struktury w kierunku częściowej lub całkowitej depolimeryzacji ligniny. Jest ona przeprowadzana przykładowo pod wpływem działania manganianu(VII) potasu lub nadtlenku wodoru na biopolimer [4]. Alternatywnym sposobem przeprowadzania tego procesu, a w dodatku przyjaznym dla środowiska jest metoda aktywacji w cieczach jonowych (z ang. *ionic liquids* – ILs). Wraz z rozwojem technologii przyjaznych naturze zaczęto wnikliwe badać potencjalne zastosowania ILs [1,5]. Wyjątkowe cechy, takie jak możliwość pełnienia równocześnie roli katalizatora i rozpuszczalnika w procesach czy swoboda w projektowaniu soli charakteryzującej się odpowiednimi właściwościami sprawiają, że ILs stają się interesującą alternatywą dla konwencjonalnych rozpuszczalników [5]. Decydujący wpływ na proces modyfikacji biopolimeru przy użyciu cieczy jonowych mają ich aniony [1]. Wpływają one nie tylko na proces depolimeryzacji ligniny, ale i na powstawanie nowych grup funkcyjnych, które mają kluczowe znaczenie w powstaniu trwałych materiałów hybrydowych [1].

W ramach pierwszej części badań przeprowadzono aktywację ligniny Krafta (Sigma-Aldrich) w wybranych cieczach jonowych: metylosiarczan(VI) 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [BMIM][$MeSO_4$] (aprotonowa IL, Sigma-Aldrich) oraz wodorosiarczan(VI) 1-butylo-3-H-imidazoliowy [BHIM][HSO_4] (protonowa IL) zsyntezowany jednoetapowo z 1-butyloimidazolu (Sigma-Aldrich) i kwasu siarkowego(VI) (Chempur). Proces prowadzono w reaktorze EasyMax 102® firmy Mettler Toledo. Aktywacja była wykonywana w temperaturze 60 ^oC, przy jednoczesnym mieszaniu z prędkością 400 obr/min. Po ustabilizowaniu się zadanych parametrów do reaktora wprowadzono odpowiednią ilość ligniny Krafta i kontynuowano reakcję przez 60 min we wcześniej zadanych warunkach. W celu wytrącenia zaktywowanego biopolimeru po upływie zadanego czasu, zadozowano 0,01 M roztwór kwasu chlorowodorowego. Następnie przeprowadzono rozdział zawartości reaktora w wirówce firmy Eppendorf (4000 obr/min, w temp 5 ^oC). Otrzymany układ przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem i przemyto kilkakrotnie wodą demineralizowaną w celu usunięcia pozostałości użytej cieczy jonowej. Tak otrzymaną zaktywowaną ligninę wysuszono, aby finalnie wykorzystać ją jako prekursor nowatorskiego materiału hybrydowego MnO_2-lignina. Połączenia obu składników dokonano metodą mechaniczną, ucierając odpowiednio naważone próbki w ucieraku moździerzowym firmy Retsch, przez 30 min. Uzyskany w ten sposób materiał poddano wnikliwej charakterystyce fizykochemicznej oraz elektrokinetycznej.

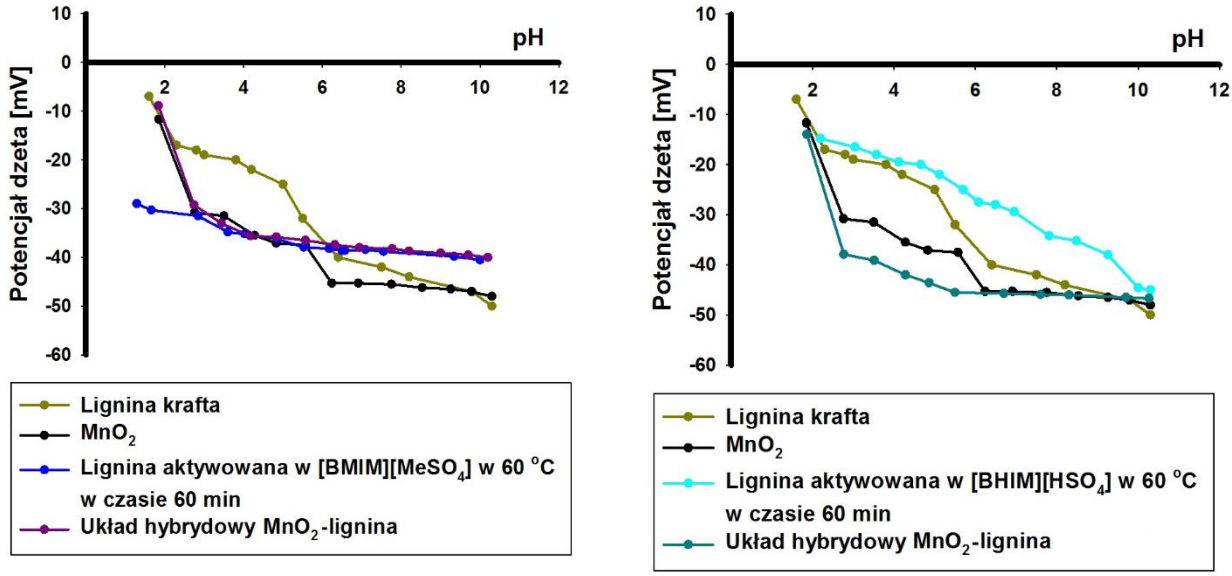
Widmo MnO_2 zaprezentowane na rys. 1 nie ukazuje żadnych pasm w badanym zakresie podczerwieni podstawowej, poza zakresem 3700-3300 cm^{-1}, który związany jest z obecnością niewielkiej liczby grup hydroksylowych zorientowanych na powierzchni tlenku. Natomiast dla ligniny zarejestrowano znacznie więcej pasm odpowiadających grupom funkcyjnym, tym także przypisanych grupom hydroksylowym. W zakresie 3000-2800 cm^{-1} można zaobserwować pasmo drgań wiązań C-H w grupie metylenowej i O-CH_3. Pasmo o maksimum liczby falowej około 1700 cm^{-1} świadczy o obecności grup C=O, które są przysłonięte przez aromatyczne wiązania C-C o maksimum liczby falowej 1590 cm^{-1} (rys. 1). Natomiast w zaktywowanych ligninach można zaobserwować pojawienie się pasma drgań grup karbonylowych. Ich obecność świadczy o prawidłowym i efektywnym procesie aktywacji ligniny. Osłabienie intensywności drgań C=O w przypadku próbki materiału hybrydowego, może pośrednio dowodzić wzajemnego oddziaływania MnO_2 z biopolimerem (rys. 1).



(a) (b)

Rysunek 1. Widma FTIR MnO_2, ligniny Krafta i biopolimerów aktywowanych w [BMIM][$MeSO_4$] (a) i w [BHIM][HSO_4] (b) oraz odpowiednich materiałów hybrydowych MnO_2-lignina

Ponadto w ramach przeprowadzonych badań wyznaczono krzywe zależności potencjału dzeta od pH materiałów hybrydowych MnO_2-lignina (rys. 2). Na ich podstawie można wnioskować o znaczącym wpływie grup funkcyjnych w ligninie na właściwości elektrokinetyczne w badanym materiale. Dodatkowo modyfikacja biopolimeru wpływa na zawartość tych elektrochemicznie aktywnych grup. W wyniku przeprowadzonej analizy elektrokinetycznej stwierdzono, że otrzymane materiały hybrydowe cechują się stabilnością w szerokim zakresie pH, co pozwoliło wnioskować, że układy te mogą mieć potencjalne zastosowanie w elektrochemii.



a) b)

Rysunek 2. Wykresy zależności potencjału dzeta od pH dla materiałów hybrydowych oraz ich prekursorów: MnO_2, ligniny Krafta oraz biopolimeru aktywowanego w [BMIM][$MeSO_4$] (a) i [BHIM][HSO_4] (b)

Dzięki zastosowaniu cieczy jonowych efektywnie zmodyfikowano ligninę Krafta. Pozwoliło to na zwiększenie liczby ugrupowań karbonylowych w biopolimerze, co potwierdziła przeprowadzona analiza FTIR. Ponadto zaobserwowano, że protonowa ciecz jonowa ([BHIM][HSO_4]) charakteryzuje się lepszą zdolnością aktywującą niż jej aprotonowy odpowiednik ([BMIM][$MeSO_4$]). Natomiast uzyskany materiał hybrydowy MnO_2-lignina charakteryzuje się dobrą stabilnością elektrokinetyczną określoną na podstawie wyznaczonego potencjału dzeta w analizowanym pH.

Podziękowania: Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2016-2019 nr projektu IP2015 032574 (Iuventus Plus).

Literatura:

[1] G. Chatel, R.D. Rogers (2014) *Review: oxidation of lignin using ionic liquids —an innovative strategy to produce renewable chemicals*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2: 322-339

[2] S. Hamidreza Ghaffar, M. Fan (2013) *Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw*, Biomass and Bioenergy 57: 264-279

[3] J. Zakzeski, P. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen (2010) *The catalitic valoritation of lignin for the production of renewable chemicals*, Chemical Reviews 110: 3552-3599

[4] M. Wysokowski, Ł. Klapiszewski, D. Moszyński, P. Bartczak, T. Szatkowski, I. Majchrzak, K. Siwińska-Stefańska, V.V. Bazhenov, T. Jesionowski (2014) *Modification of chitin with kraft lignin and development of new biosorbents for removal of cadmium(II) and nickel(II) ions*, Marine Drugs 12: 2245-2268

[5] J. Pernak, T. Rzemieniecki, K. Materna (2016) *Ionic liquids „in a nutshell" (history, properties and development)*, Chemik 9: 471-480

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

DEGRADACJA WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ ŚRODOWISKOWYCH Z WYKORZYSTANIEM LAKAZY IMMOBILIZOWANEJ NA SZKIELECIE GĄBKI MORSKIEJ

Jakub Zdarta[1,]*, Katarzyna Antecka[1], Robert Frankowski[2], Agnieszka Zgoła-Grześkowiak[2], Hermann Ehrlich[3], Teofil Jesionowski[1]

[1] Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2] Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[3] Institute of Experimental Physics, TU Bergakademie Freiberg, Leipziger Str. 23, 09599 Freiberg, Niemcy
** e-mail: jakub.zdarta@put.poznan.pl*

Abstrakt: Ze względu na szybki wzrost ilości związków fenolowych w wodach i ściekach opracowanie i rozwój efektywnych oraz przyjaznych dla środowiska metod ich usuwania jest koniecznością. Jednym z potencjalnych rozwiązań jest wykorzystanie enzymów z grupy oksydoreduktaz, takich jak lakazy, tyrozynazy czy peroksydazy. W prezentowanej pracy wykorzystano lakazę z *Trametes versicolor*, którą w celu poprawy właściwości katalitycznych oraz stabilności, zimmobilizowano wykorzystując szkielet gąbki morskiej z gatunku *Hippospongia communis*. Powstałe systemy biokatalityczne zastosowano w procesach degradacji bisfenolu A (BPA), bisfenolu F (BPF) i wysoce odpornego na biodegradację bisfenolu S (BPS). Określono optymalne parametry procesu remediacji zanieczyszczeń, w których możliwe było całkowite usunięcie BPA oraz BPF oraz ponad 40-proc. rozkład BPS. Co więcej, wykazano, że wytworzone układy enzymatyczne mogą zostać zastosowane w nawet kilku cyklach biodegradacji, z zachowaniem wysokiej aktywności.

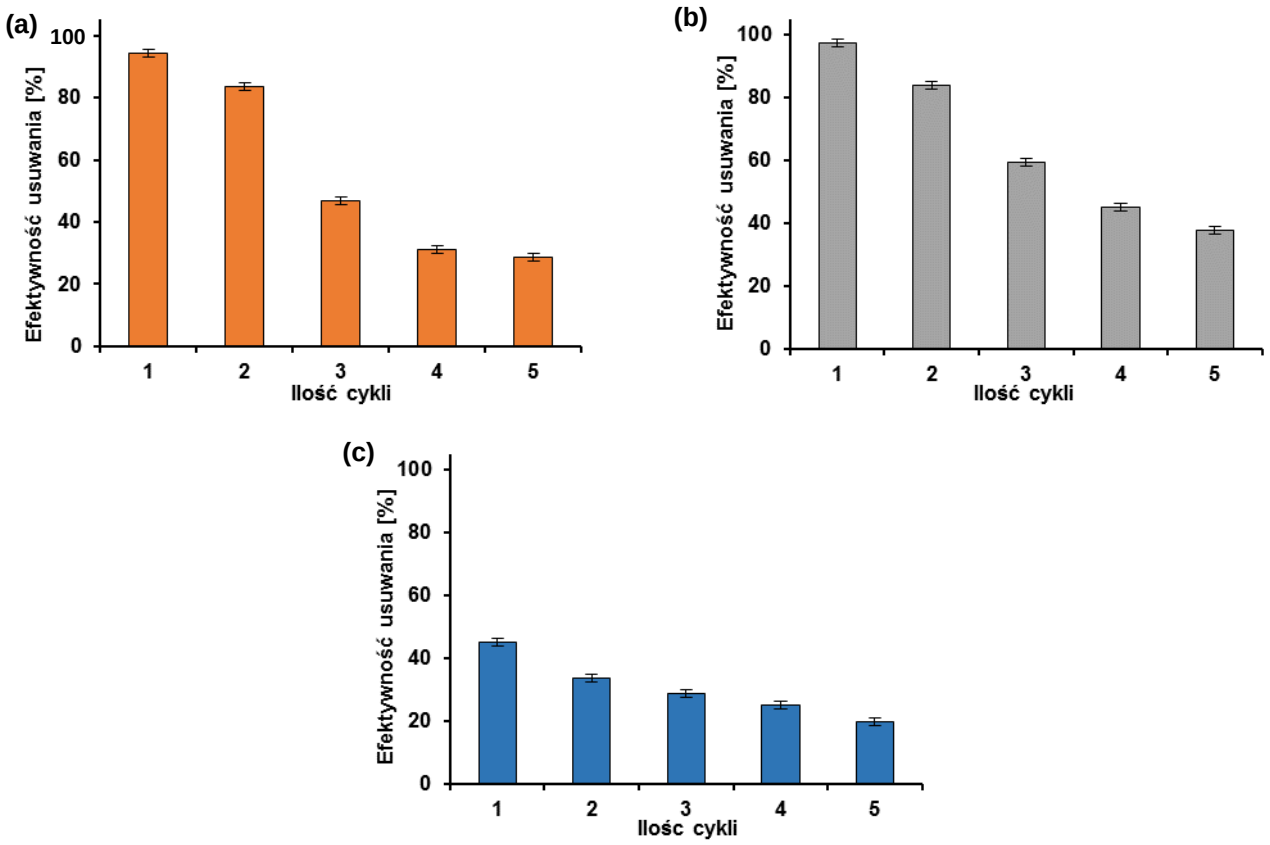
Bisfenole to związki, które zawierają w swojej cząsteczce dwa pierścienie fenolowe połączone krótkim łącznikiem, zawierającym jeden atom główny. Najbardziej znanym, a zarazem najszerzej stosowanym przedstawicielem tej grupy jest bisfenol A (BPA), który jest związkiem pośrednim w produkcji poliwęglanów, żywic epoksydowych oraz środków zmniejszających palność. Co za tym idzie, istnieje wiele produktów codziennego użytku, które mogą zawierać BPA, w tym płyty kompaktowe, obiektywy optyczne, farby, papier termiczny, a także opakowania do żywności [1]. Bisfenol A może zatem zanieczyścić żywność lub napoje poprzez migrację z pojemnika. Ryzyko związane z wykorzystaniem BPA wzrosło jeszcze bardziej, kiedy wykazano, że bisfenol A jest związkiem endokrynnie aktywnym (ang. *endocrine disrupting compounds* (EDC)). Związkami endokrynnie aktywnymi nazywane są substancje lub mieszaniny które mogą zmieniać funkcje układu hormonalnego i powodować niepożądane działania w organiźmie ludzkim, takie jak: otyłość, cukrzyca, choroby układu krążenia czy rak piersi [2]. Dalsze prace wykazały, że bisfenol A może także wywoływać poważne zaburzenia rozrodcze, a nawet genotoksyczność [3]. Z tych powodów rząd Stanów Zjednoczonych zarekomendował całkowite wyeliminowanie produktów zawierających BPA, a wiele koncernów produkujących żywność poszukuje substytutów dla bisfenolu A w produkcji polimerów. Coraz szersze jest wykorzystanie bisfenolu F (BPF) oraz bisfenolu S (BPS), które stopniowo zastępują BPA. Niestety, przeprowadzone badania wykazały, że zarówno BPF, jak i BPS również posiadają właściwości toksyczne i mogą powodować zaburzenia endokrynologiczne [4].

Biodegradacja bisfenoli w wodzie rzecznej jest szybka, z okresem półtrwania często poniżej jednego dnia, chociaż w wodzie morskiej jego degradacja zazwyczaj trwa nieco dłużej. Na podstawie

zrealizowanych badań wykazano, że wiele metod może zostać wykorzystanych do degradacji zanieczyszczeń fenolowych z roztworów wodnych, jednak niezwykle efektywne są techniki wykorzystujące mikroorganizmy i/lub enzymy do efektywnego usuwania bisfenoli występujących w środowisku wodnym [5]. Uwagę zwrócono zwłaszcza na takie biokatalizatory jak: lakazy, tyrozynazy oraz peroksydazy, które są stosowane nie tylko do usuwania fenolu i jego pochodnych, lecz również barwników oraz substancji farmaceutycznych z wód, ścieków oraz gleb. Spośród wymienionych powyżej oksydoreduktaz, szczególne miejsce zajmuje lakaza (EC 1.10.3.2), a więc niebieska oksydaza zawierająca w swojej strukturze cztery atomy miedzi. Jest to enzym zdolny do efektywnego utleniania mono-, di- oraz polifenoli, a więc w praktyce wykorzystywany w wielu procesach związanych z biodegradacją zanieczyszczeń środowiskowych [6]. Lakazy występują powszechnie w komórkach bakterii, roślin czy owadów, jednak najpowszechniej są wykorzystywane lakazy pochodzenia grzybiczego. Należy jednak dodać, że ze względu na relatywnie niską stabilność tych enzymów, w ostatnich czasach odnotowano znaczny wzrost zainteresowania immobilizacją lakaz z wykorzystaniem materiałów różnego pochodzenia [7].

Dlatego właśnie, w ramach zrealizowanych prac, wykorzystano lakazę z *Trametes versicolor* unieruchomioną na szkieletach gąbek morskich z gatunku *Hippospongia communis*, jako efektywny biokatalizator w procesie usuwania bisfenolu A, bisfenolu F oraz bisfenolu S z roztworów wodnych oraz zdefiniowano wpływ różnych parametrów procesowych na efektywność remediacji wspomnianych zanieczyszczeń.

Jednym z analizowanych parametrów, niezwykle istotnym pod kątem możliwości praktycznego wykorzystania wytworzonych systemów biokatalitycznych, była ocena efektywności degradacji bisfenoli w trakcie następujących po sobie pięciu cyklach remediacji. Uzyskane rezultaty zaprezentowano na rys. 1.



Rysunek 1. Efektywność usuwania: (a) BPA, (b) BPF oraz (c) BPS w trakcie pięciu następujących po sobie cykli degradacji

Zaprezentowane rezultaty badań wskazują na stopniowy spadek efektywności usuwania testowanych bisfenoli przez unieruchomioną lakazę, w trakcie wykorzystania w kolejnych cyklach reakcyjnych. Niemniej jednak, nawet po piątym cyklu degradacji, możliwe było usunięcie około 30% BPA, 40% BPF oraz ponad 20% BPS, co jasno wskazuje, że wytworzone systemy enzymatyczne mogą być z powodzeniem kilkukrotnie wykorzystane do usuwania wybranych zanieczyszczeń fenolowych, z zachowaniem relatywnie wysokiej efektywności działania. Jest to spowodowane głównie stabilizacją struktury enzymatycznej, mającą miejsce w wyniku przeprowadzonego procesu immobilizacji, co skutkuje zmniejszeniem podatności biokatalizatora na denaturację wywołaną przez warunki reakcyjne oraz wielokrotne użycie.

Finansowanie: Praca została sfinansowana i przygotowana w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DSPB/0706/2017.

Literatura:

[1] C.A. Staples, P.B. Dorn, G.M. Klecka, S.T. O'Block, L.R. Harris (1998) *A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A*, Chemosphere 36:2149-2173.
[2] D. Tiwari, J. Kamble, S. Chilgunde, P. Patil, G. Maru, D. Kawle, U. Bhartiya, L. Joseph, G. Vanage (2012) *Clastogenic and mutagenic effects of bisphenol A: An endocrine disruptor*, Mutation Research 743:83-90.
[3] M. Bilal, M. Asgher, H.M.N. Iqbal, H. Hu, X. Zhang, (2017) *Bio-based degradation of emerging endocrine-disrupting and dye-based pollutants using cross-linked enzyme aggregates*, Environmental Science and Pollution Research 24:7035-7041.
[4] S. Kitamura, T. Suzuki, S. Sanoh, R. Kohta, N. Jinno, K. Sugihara, S. Yoshihara, N. Fujimoto, H. Watanabe, S. Ohta (2005) *Comparative study of the endocrine-disrupting activity of bisphenol A and 19 related compounds*, Toxicology Science 84:249-259.
[5] C. Nicolucci, S. Rossi, C. Menale, T. Godjevargova, Y. Ivanov, M. Bianco, L. Mita, U. Bencivenga, D.G. Mita, N. Diano (2011) *Biodegradation of bisphenols with immobilized laccase or tyrosinase on polyacrylonitrile beads*, Biodegradation 22:673-683.
[6] M. Yadav, H.S. Yadav (2015) *Application of lignolytic enzymes to pollutants, wastewater, dyes, soil, coal, paper and polymers*, Environmental Chemistry Letters 13:309-318.
[7] T. Jesionowski, J. Zdarta, B. Krajewska (2014) *Enzymes immobilization by adsorption: A review*, Adsorption 20:801-821.

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

SPONGINA JAKO NATURALNY NOŚNIK CZĄSTEK METALI DO ZASTOSOWAŃ KATALITYCZNYCH

Sonia Żółtowska-Aksamitowska[1*], Natalia Łukaszewska[1], Hermann Ehrlich[2], Teofil Jesionowski[1]

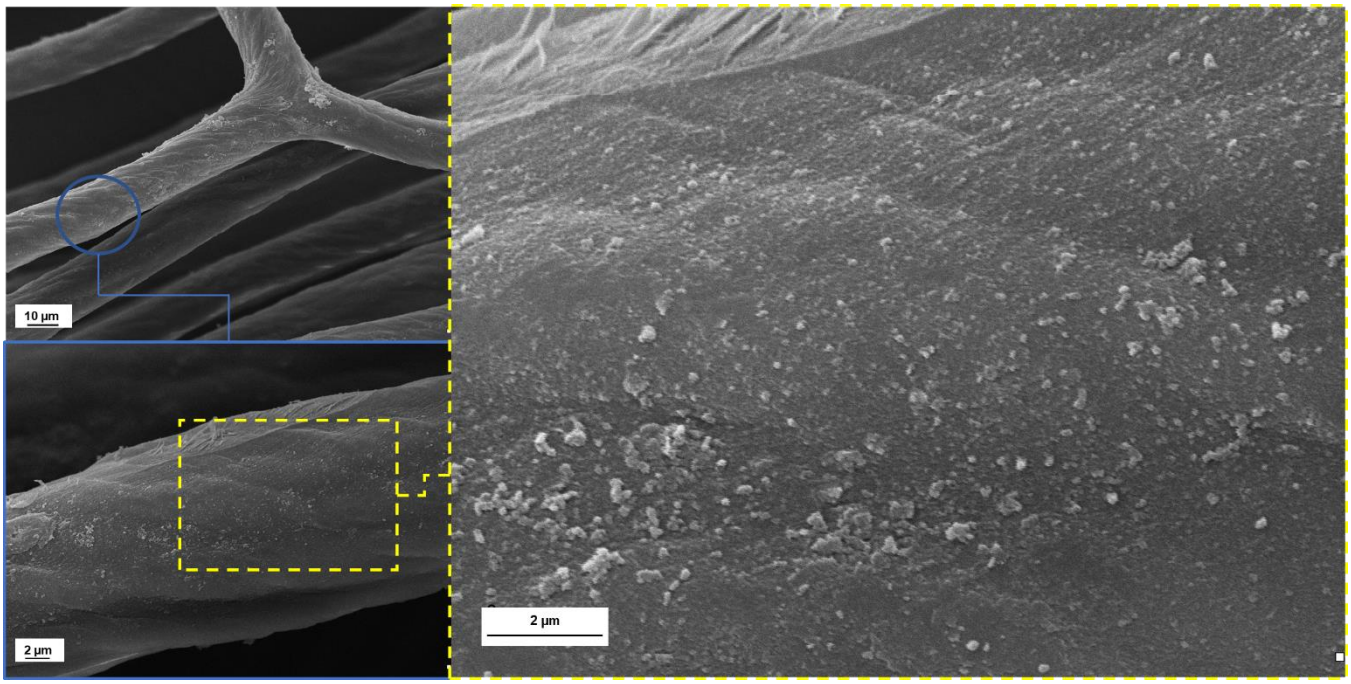
[1] Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań,
[2] Institute of Experimental Physics, TU Bergakademie Freiberg, Leipziger 23, 09599 Freiberg, Germany
** e-mail: sonia.zoltowska-aksamitowska@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono wykorzystanie sponginy – białkowego biopolimeru jako naturalnego nośnika cząstek metalicznego niklu. Metalizację przeprowadzono stosując dwuetapową metodę sorpcji i redukcji w łagodnych warunkach (temperatura pokojowa, pH=8). Otrzymany układ poddano wnikliwej analizie fizykochemicznej, a następnie wykorzystano jako katalizator reakcji redukcji 4-nitrofenolu do 4-aminofenolu w środowisku wodnym. Dowiedziono, że układ nikiel - spongina charakteryzuje się wysoką aktywnością katalityczną, co potwierdzono wyznaczając kinetykę reakcji redukcji oraz określając stabilność katalizatora w trakcie następujących po sobie cykli reakcyjnych.

Gąbki morskie (typ Porifera) są jednymi z najstarszych organizmów wielokomórkowych, które ewoluują nieprzerwanie od 600 milionów lat [1]. To zwierzęta wodne, które na podstawie licznych badań genetycznych zaliczane są do czterech gromad: *Demospongiae* – gąbki pospolite, *Hexactinellida* – gąbki szklane, *Calcarea* – gąbki wapienne oraz *Homoscleromorpha*. Gąbki z gromady Demospongiae występują w ekosystemach słodko- i słonowodnych na całej Ziemi [1]. Dodatkowo posiadają włóknistą, trójwymiarową strukturę, w zależności od gatunku zbudowane są z chityny lub sponginy, jako głównych składników organicznych [2].

Spongina jest przykładem naturalnego, nierozpuszczalnego w wodzie, białkowego polimeru, wyizolowanego z trójwymiarowych szkieletów gąbek morskich należących do rodzaju Dictyoceratida [3]. Materiał ten jest znany od czasów starożytnych i już wtedy wykorzystywany był jako gąbka do mycia, przy oczyszczaniu wody oraz w zastosowaniach medycznych [3,4]. Obecnie gąbki sponginowe z powodzeniem stosuje się m.in. jako bioindykatory, a szkielety sponginowe znajdują zastosowanie jako materiał szlifierski w jubilerstwie [4]. Spongina wyróżnia się unikalną budową chemiczną, jest podobna do kolagenu typu XIII, który można znaleźć w kręgowcach, co zostało potwierdzone na podstawie analizy sekwencji aminokwasów [5]. Ten biopolimer o nadal nieustalonej strukturze chemicznej wydaje się być naturalną hybrydą kolagenu i keratyny, zawierającą siarkę, azot, brom i jod. Właściwości fizykochemiczne sponginy tj. termiczna stabilność, odporność na działanie kwasów oraz obecność wspomnianych już heteroatomów jak również jej specyficzna, hierarchiczna struktura skutkuje coraz częstszym wykorzystywaniem sponginy w inżynierii tkankowej [6,7] oraz w syntezie zaawansowanych materiałów hybrydowych metodami Ekstremalnej Biomimetyki [8,9]. Dodatkowo należy zaznaczyć, że ze względu na różnorodne techniki hodowli sponginowych gąbek morskich, jest ona odnawialnym źródłem rusztowań białkowych o doskonałych perspektywach praktycznego zastosowania.

Celem zrealizowanych badań było otrzymanie nowego układu hybrydowego nikiel - spongina z wykorzystaniem dwuetapowej syntezy składającej się z sorpcji jonów niklu na powierzchni szkieletów sponginowych, a następnie ich redukcji z wykorzystaniem borowodorku sodu. Uzyskany w ten sposób materiał został wykorzystany jako nowatorski katalizator reakcji redukcji 4-nitrofenolu do 4-aminofenolu. Po procesie metalizacji, w celu określenia zmian morfologii powierzchni oraz mikrostruktury układu nikiel - spongina wykonano zdjęcia za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (Rys. 1).

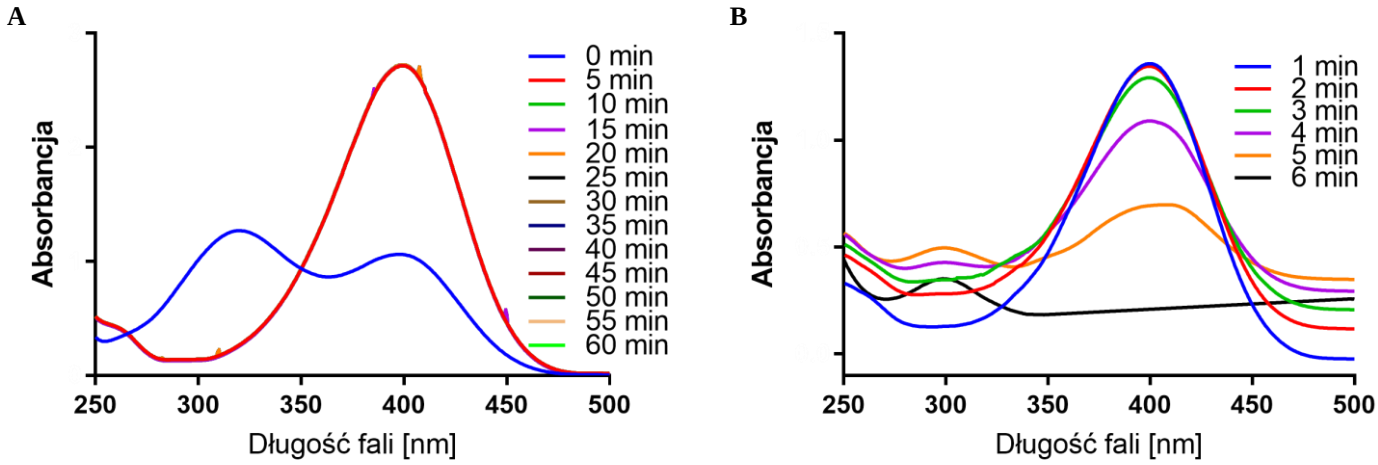


Rysunek 3. Układ nikiel - spongina, zdjęcia w różnych powiększeniach

Dokonując interpretacji fotografii na Rys. 1 można zauważyć, skupiska cząstek niklu tworzące drobne struktury agregatowe o kulistym kształcie, które pokrywają włókna sponginy w sposób równomierny. Na podstawie analizy zdjęć SEM można stwierdzić, że metodą chemicznej redukcji otrzymano trójwymiarowy układ hybrydowy.

W celu określenia aktywności katalitycznej otrzymanego kompozytu wykorzystano reakcję redukcji 4-nitrofenolu do 4-aminofenolu w obecności borowodorku sodu. Jest to reakcja selektywna, prosta, niewymagająca skomplikowanego zestawu badawczego, a jej dodatkową zaletą jest fakt, że produktem reakcji jest 4-aminofenol, który stanowi ważny reagent przy produkcji pestycydów oraz niektórych leków [10].

Na Rys. 2 przedstawiono widmo UV-Vis otrzymane stosując jako katalizator układ nikiel - spongina.



Rysunek 4. A: Widmo UV-Vis redukcji 4-nitrofenolu bez obecności katalizatora, B: widmo UV-Vis redukcji 4-nitrofenolu stosując jako katalizator układ nikiel - spongina

Dodatek katalizatora do układu prowadzi do zmniejszenia intensywności pasma 4-nitrofenolu przy długości fali równej 400 nm, przy równoczesnym powstawaniu pasma pochodzącego od 4-aminofenolu przy długości fali równej 300 nm. Z danych przedstawionych na Rys. 2 można zauważyć, że już po

6 minutach pasmo pochodzące od 4-nitrofenolu nie jest obserwowane na widmie, przy równoczesnym powstaniu pasma od 4-aminofenolu. Na podstawie powyższych rezultatów można stwierdzić, że uzyskany materiał hybrydowy charakteryzuje się dobrymi właściwościami katalitycznymi.
Bez wątpienia rezultaty przedstawionej pracy badawczej przyczynią się do popularyzacji wykorzystania biopolimerów pochodzenia białkowego. Dzięki zastosowaniu tanich nośników z odnawialnego surowca oraz ich funkcjonalizacji w łagodnych warunkach, katalizatory te będą spełniały zasady zielonej chemii oraz będą wpisywały się w filozofię zrównoważonego rozwoju.

Finansowanie: Praca została zrealizowana częściowo w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DSMK/0710/2017 oraz Research Grants for Doctoral Candidates and Young Academics and Scientists up to 6 months – DAAD Section 323 Project nr 57314022

Literatura:

[1] N. Boury-Esnault, D. V. Lavrov, C. A. Ruiz, T. Pérez (2013) T*he integrative taxonomic approach applied to porifera: A case study of the homoscleromorpha*, Integrative and Comparative Biology 53:416–427

[2] H. Ehrlich, M. Maldonado, T. Hanke, H. Meissner, R. Born R. (2003) *Spongins: Nanostructural investigations and development of biomimetic material model*, VDI-Berichte, 1843, 287–292

[3] M. Norman, P. Bartczak, A. Piasecki, I. Petrenko, H. Ehrlich, T. Jesionowski (2016) *Marine sponge skeleton photosensitized by copper phthalocyanine: A catalyst for Rhodamine B degradation*, Open Chemistry 14:243-254

[4] M. Norman, P. Bartczak, J. Zdarta, W. Tylus, T. Szatkowski, A. L. Stelling, H. Ehrlich, T. Jesionowski (2015) *Adsorption of C.I. natural red 4 onto spongin skeleton of marine demosponge*, Materials 8:96–116.

[5] M. Norman, P. Bartczak, J. Zdarta, H. Ehrlich, T. Jesionowski (2016) *Anthocyanin dye conjugated with Hippospongia communis marine demosponge skeleton and its antiradical activity*, Dyes and Pigments 134:541–52

[6] D. Green, D. Howard, X. Yang, M. Kelly, R. O. C. Oreffo (2003) *Natural marine sponge fiber skeleton: A biomimetic scaffold for human osteoprogenitor cell attachment, growth, and differentiation*, Tissue Engineering 9:1159–1166

[7] H. Ehrlich (2013), *Biomimetic potential of chitin-based composite biomaterials of poriferan origin*, w: A. J. Ruys, *Biomimetic biomaterials: structure and applications*, Woodhead Publishing

[8] H. Ehrlich, P. Simon, M. Motylenko, M. Wysokowski, V. V. Bazhenov, R. Galli, et al. (2013) *Extreme Biomimetics: Formation of zirconium dioxide nanophase using chitinous scaffolds under hydrothermal conditions* Journal of Material Chemistry B 1:5092–5099

[9] T. Szatkowski, M. Wysokowski, G. Lota, D. Pęziak, V. V. Bazhenov, G. Nowaczyk, J. Walter, S. L. Molodtsov, H. Stöcker, C. Himcinschi, I. Petrenko, A. L. Stelling, S. Jurga, T. Jesionowski, H. Ehrlich (2015) *Novel nanostructured hematite-spongin composite developed using extreme biomimetic approach*, RSC Advances 5:79031–79040

[10] T. Aditya, A. Pal, T. Pal (2015) *Nitroarene reduction: A trusted model reaction to test nanoparticle catalysts*, Chemical Communication 51: 9410-9431

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

WPŁYW FRAKCJI CIEKŁEJ POFERMENTU NA PROCES MEZOFILOWEJ FERMENTACJI METANOWEJ

Robert Aranowski*, Bartosz Dębski, Iwona Cichowska-Kopczyńska, Jan Hupka

Katedra Technologii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
ul. Narutowicza 11/12 80-233 Gdańsk,
** e-mail: robert.aranowski@pg.edu.pl*

Abstrakt: Badano wpływ zawrotu frakcji ciekłej pofermentu na przebieg procesu fermentacji mezofilowej w bioreaktorach laboratoryjnych o pojemności całkowitej 10 dm^3 w procesie quasi-ciągłym. Badania prowadzono jednocześnie w dwu bliźniaczych reaktorach, z których pierwszy (R1) pełnił rolę układu referencyjnego a do drugiego (R2) podawano biomasę zawierającą frakcję ciekłą pofermentu. W trakcie prowadzonych badań nie zauważono istotnego wpływu zawracanego pofermentu na skład biogazu. Odnotowano niewielki spadek produkcji biogazu w przypadku bioreaktora R2, wynoszący około 15%. Stężenie azotu amonowego w bioreaktorach było na podobnym poziomie, jednakże nieco wyższe (o blisko 10%) utrzymywało się w bioreaktorze, w którym stosowano zawrót frakcji ciekłej pofermentu. Uzyskane wyniki wskazują na nieznaczny wpływ zawracanego pofermentu na proces fermentacji metanowej, który głównie przejawia się zmniejszeniem produkcji biogazu bez istotnego wpływu na pozostałe parametry procesowe.

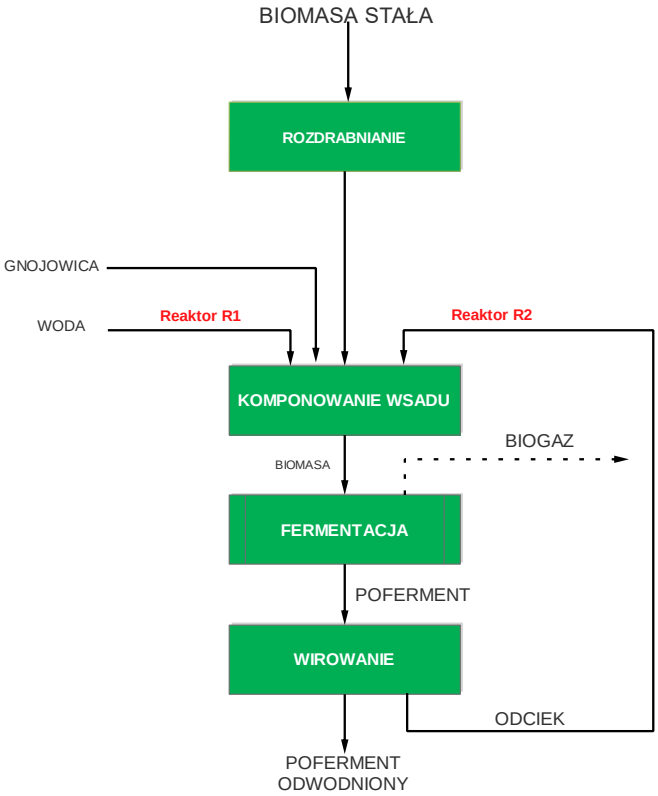
Pomimo wielu prac, jakie były prowadzone w ostatnich dekadach nad intensyfikacją i zwiększeniem efektywności procesu fermentacji metanowej, wciąż istnieje wiele zagadnień, które nie zostały wystarczająco wyjaśnione lub uzyskane wyniki nie dają jednoznacznej odpowiedzi na postawione pytania. Jednym z takich zagadnień jest problem zawrotu frakcji ciekłej poferementu w procesach metanowej fermentacji ciągłej. W większości istniejących i projektowanych instalacjach stosuje się wysokowydajną technologię fermentacji mokrej, w której zawartość części stałych waha się od 6 do 12%. Przygotowanie wsadu o takim uwodnieniu wymaga znacznych ilości składników płynnych lub wody. Poferment, będący obok biogazu produktem procesu fermentacji metanowej wykorzystywany jest w zależności od uwarunkowań do nawożenia i rekultywacji gruntów. Alternatywnie, produkt ten, a w szczególności jego frakcja ciekła, stanowić może jednocześnie ko-substrat o znacznym uwodnieniu. Zawrót frakcji ciekłej pofermentu, może w istotny sposób zmniejszyć ilości wody niezbędnej do przygotowania strumienia biomasy zasilającego komory fermentacyjne.

Proces fermentacji metanowej może być inhibitowany w różnym stopniu przez szereg substancji, które mogą znajdować się w substratach stosowanych do fermentacji, odpadach lub metabolitach bakterii. Do substancji tych mogą należeć: metale ciężkie, amoniak, siarczki i inne substancje organiczne, które wpływają na funkcjonowanie wrażliwych, bezwzględnych beztlenowców, bakterii acetogennych i metanogennych, jak również mogą powodować zmniejszenie produkcji biogazu, spadek zawartości metanu w biogazie, a nawet mogą spowodować całkowite zakłócenie metanogenezy [1]. Zawracanie frakcji ciekłej pofermentu może zwiększać koncentrację składników inhibitujących i zakłócać proces fermentacji metanowej. Pomimo dużej liczby opublikowanych badań wciąż trudno jest jednoznacznie określić, jaki wpływ na fermentację metanową ma zawrót frakcji ciekłej pofermentu [2].

Badania nad wpływem frakcji ciekłej pofermentu na fermentację metanową prowadzono w bioreaktorach laboratoryjnych (rysunek 1) o działaniu quasi-ciągłym, w skład, którego wchodziły: układ podawania biomasy, dwa bioreaktory cylindryczne z mieszadłami mechanicznymi o pojemności całkowitej 10 dm^3 każdy, układ regulacji temperatury, układ mieszania materii organicznej, system sterowania oraz

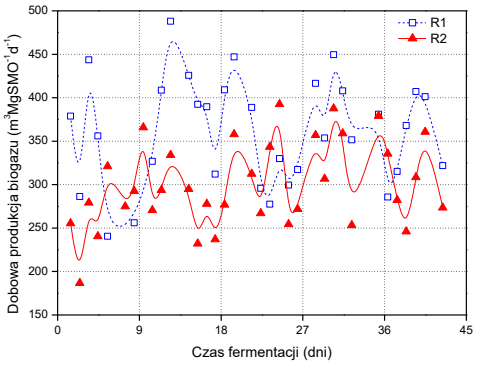
archiwizacji danych oraz układ odwadniania i odsiarczania biogazu. Schemat blokowy procesu przygotowania biomasy do fermentacji metanowej przedstawiono na rysunku 2.

Rysunek 1.Widok układu pomiarowego

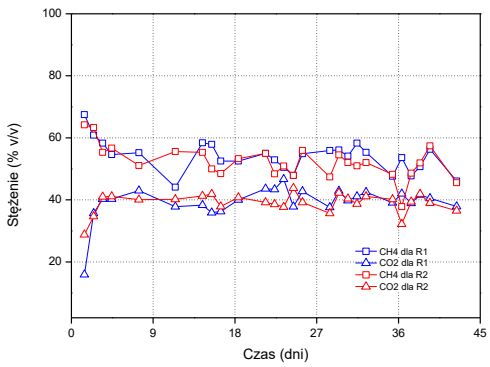


Rysunek 2. Schemat blokowy procesu przygotowania wsadu i zawrotu frakcji ciekłej

Eksperyment fermentacji mezofilowej prowadzono w bliźniaczych reaktorach, zasilanych biomasą w sposób cykliczny (raz na dobę). Jako substrat stosowano rozdrobnioną biomasę pochodzącą z upraw rolnych o wielkości cząstek ≤ 3 mm. Inokulum stanowiła gnojowica bydlęca. Biomasa podawana do bioreaktorów składała się z: gnojowicy (49%), kiszonki kukurydzianej (12%) oraz wody (39%) – w przypadku bioreaktora referencyjnego R1, i frakcji ciekłej pofermentu (w przypadku bioreaktora R2). Ilość wymienianej cyklicznie biomasy była tak ustalana, aby dobowe obciążenie komór fermentacyjnych suchą masą organiczną (SMO) wynosiło 4,5 kg SMO m^{-3} d^{-1} Hydrauliczny czas retencji w obu bioreaktorach wynosił 22 dni.



Rysunek 3. Dobowy uzysk biogazu



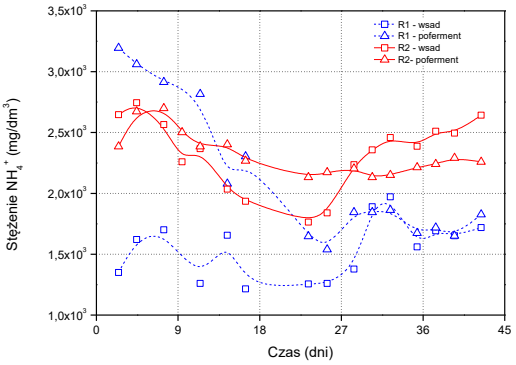
Rysunek 4. Stężenie metanu i ditlenku węgla w biogazie

Średnia wartość dobowa produkcja biogazu w reaktorze referencyjnym (R1) wynosiła 362 m^3/MgSMO. W przypadku reaktora R2, do którego podawano wsad zawierający frakcję ciekłą pofermentu, średnia wartość produkcji dobowej wynosiła 308 m^3/MgSMO. Jak widoczne jest na rysunku 3 różnice w produkcji dobowej utrzymywały się przez cały okres badawczy. Już po 3 dniach od rozpoczęcia fermentacji, dostrzegalna była różnica w produkcji biogazu. Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 4, zmniejszeniu ilości

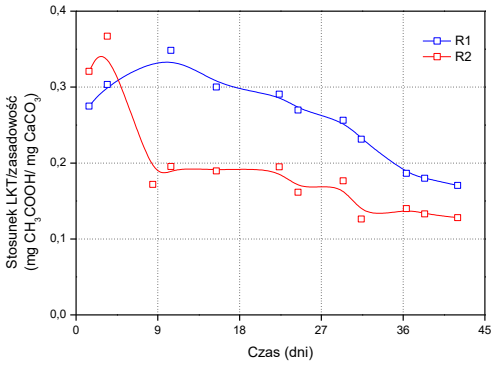
produkowanego biogazu nie towarzyszyła zmiana w składnie biogazu. Nie można stwierdzić istotnych różnic w zawartości metanu w biogazie, a istniejące różnice mieszczą się w granicach błędu statystycznego. Nie stwierdzono również, jak podaje Sibiya i współ. oraz inni badacze [3-5], wzrostu początkowego produkcji biogazu w reaktorze R2, gdzie stosowany był zawrót frakcji ciekłej pofermentu.

Ze względu na obecność rozpuszczonych związków organicznych we frakcji ciekłej pofermentu, która była dodawana do wsadu bioreaktora R2, komora ta była zasilana w biomasę o zawartości SMO wyższej o 0,25 kg SMO w stosunku do bioreaktora referencyjnego R1. Pomimo tego nie zaobserwowano kumulacji nutrietów i soli w masie pofermentacyjnej.

Badane parametry procesowe fermentacji biomasy, zawierającej frakcję ciekłą pofermentu, utrzymywały się na poziomie zbliżonym do parametrów fermentacji odniesienia. Wyniki te świadczą o braku wpływu frakcji ciekłej pofermentu na proces produkcji biogazu w zadanych warunkach procesowych w danym okresie czasu.



Rysunek 5. Stężenie azotu amonowego



Rysunek 6. Stosunek LKT do zasadowości

Podsumowując, stosowanie zawrotu frakcji ciekłej pofermentu jest ekonomicznie uzasadnione, jednak wymaga ścisłej kontroli parametrów procesowych. Ewentualne obniżenie efektywności fermentacji rekompensowane jest przez minimalizację kosztów rozcieńczania materii woda użytkową. W przypadku znacznej akumulacji substancji inhibitujących fermentację metanową konieczne jest redukcji ilości stosowanego pofermentu.

Literatura:

[1] J. L. Chen, R. Ortiz, T. W. J. Steele, & D. C. Stuckey (2014) *Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review.* Biotechnology Advances 32(8): 1523-1534.

[2] Å. Nordberg, Å. Jarvis, B. Stenberg, B. Mathisen, B.H. Svensson (2007) *Anaerobic digestion of alfalfa silage with recirculation of process liquid*, Bioresour. Technol. 98: 104-111.

[3] P.A. Gerin, F. Vliegen, J.-M. Jossart (2008) *Energy and CO_2 balance of maize and grass as energy crops for anaerobic digestion*, Bioresour. Technol. 99: 2620–2627.

[4] N.T. Sibiya, H.B. Tesfagiorgis, E. Muzenda (2015) *Influence of Digestate Recirculation and Recirculation Percentage on Biogas Production from Lawn Grass via Anaerobic Digestion*, in: Proc. World Congr. Eng. Comput. Sci. 2015, New-swood Limited, San Francisco, 2015: pp. 1–5.

[5] B.K. Ahring, J.E. Schmidt, M. Winther-Nielsen, A.J. Macario, E.C. de Macario (1993) *Effect of medium composition and sludge removal on the production, composition, and architecture of thermophilic (55 degrees C) acetate-utilizing granules from an upflow anaerobic sludge blanket reactor.*, Appl. Environ. Microbiol. 59: 2538–2545.

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

IDENTYFIKACJA PROFILU ESTROGENÓW ROŚLINNYCH W MLEKU SOJOWYM METODĄ HPLC/ESI/MS

Monika Beszterda[1*], Rafał Frański[2]

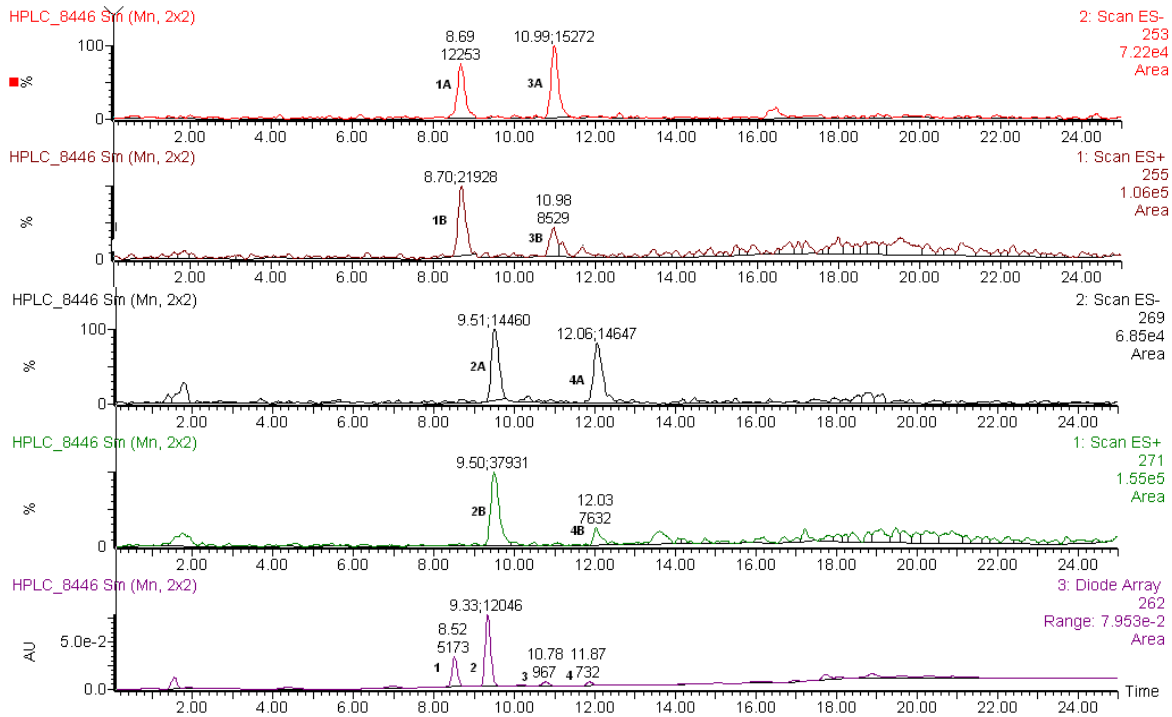
[1] *Katedra Biochemii i Analizy Żywności, Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Mazowiecka 48, 60-623 Poznań*
[2] *Zakład Chemii Supramolekularnej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań*
** e-mail: monika.beszterda@up.poznan.pl*

Abstrakt: Fitoestrogeny należą do niskocząsteczkowych metabolitów wtórnych syntetyzowanych z prostych fenoli i fenylopropanoidów, zlokalizowanych w organach wegetatywnych i generatywnych roślin. Podstawą klinicznego zainteresowania estrogenami roślinnymi były obserwacje epidemiologiczne, poczynione na terenach wysokiej konsumpcji nasion soi w Azji Południowo-Wschodniej, szczególnie w Japonii i Chinach. Zaobserwowano tam statystycznie mniejszy odsetek występowania chorób sercowo-naczyniowych, raka gruczołu piersiowego i gruczołu krokowego. Nie mniej jednak, obecność w żywności związków mających zdolność do wiązania z receptorami estrogenowymi budzi liczne kontrowersje, związane z potencjalną indukcją zaburzeń o podłożu hormonalnym. Przewodnią koncepcję pracy stanowiła jakościowa i półilościowa analiza fitoestrogenów obecnych w mleku sojowym, wykorzystując narzędzia wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) sprzężonej z detektorem fotodiodowym (PDA) oraz spektrometrem mas (2Q) z jonizacją typu elektrospray (ESI). Monitorując stosunek masy do ładunku (*m/z*) dla poszczególnych jonów molekularnych $[M+H]^+$ zidentyfikowano obecność aglikonów oraz *β*-glikozydów genisteiny i daidzeiny.

Genisteina i daidzeina - z racji strukturalnego podobieństwa do naturalnych estrogenów i powinowactwa do receptorów estrogenowych - wykazują aktywność hormonalną i są zaliczane do tzw. dysruptorów endokrynnych [1]. Ich modulujący wpływ na poziomie komórkowym i molekularnym zależny jest od stężenia w osoczu krwi, ekspresji receptorów estrogenowych (*α*-ER, *β*-ER), poziomów stężeń naturalnych estrogenów oraz typu komórek docelowych. Receptory *α*-ER występują w endometrium macicy i zrębie jajników, natomiast *β*-ER w jelitach, osteoblastach i osteoklastach (kości), naczyniach krwionośnych, hipokampie, korze czołowej, płucach i pęcherzu moczowym - i to do nich - zdecydowanie większe powinowactwo wykazują izoflawony sojowe [2]. W matrycy roślinnej związki te występują w formie wolnej i biodostępnej (aglikon) oraz związanej z cząsteczką cukru (glikozyd), wykazującej zredukowaną aktywność biologiczną [3]. Celem doświadczenia była jakościowa i półilościowa analiza izoflawonów sojowych oraz ich pochodnych w próbkach mleka sojowego, zakupionego w sieci sklepów detalicznych na terenie Wielkopolski.
Ekstrakcję izoflawonów przeprowadzano poprzez homogenizację próbki z 80% metanolem. Stosunek naważki do ekstrahentu wynosił 1:10 (v/v). Po odwirowaniu próbki, supernatant zlewano do kolbki okrągłodennej, a matrycę ponownie homogenizowano z nową porcją rozpuszczalnika. Połączony supernatant odparowywano, pozostałość zawieszano w 1 mL metanolu i przenoszono do wialek chromatograficznych. Proces rozdziału izoflawonów prowadzono metodą HPLC/ESI/MS przy długości fali λ=262 nm, dla spektrometru masowego w trypie TIC w zakresie od 10 do 1000 m/z oraz w trybie SIM monitorując wybrane jony molekularne (m/z). Zastosowano następujące parametry analizy chromatograficznej: kolumna X Bridge Waters® (C-18, 5µm, 2,1 x 100 mm), objętość nastrzyku: 10 µl, elucja gradientowa (acetonitryl: woda:kwas mrówkowy (10%)) z przepływem fazy nośnej rzędu

0,20 mL min^{-1}. Identyfikację poszczególnych związków w analizowanych próbkach przeprowadzono poprzez porównanie uzyskanych czasów retencji i widm masowych ze standardami daidzeiny i genisteiny oraz z danymi literaturowymi.

W próbkach mleka sojowego zidentyfikowano obecność genisteiny i daidzeiny oraz ich *β*-glikozydów (Rys. 1). Nie stwierdzono natomiast obecności 6”-*O*-malonyl-*β*-glikozydów oraz 6”-*O*-acetyl-*β*-glikozydów fitoestrogenów. Jak wskazuje Setchell i wsp. [4], połączenia typu malonyl-*β*-glikozyd oraz acetyl-*β*-glikozyd nie wykazują stabilności w warunkach podwyższonej temperatury, w jakich jest prowadzony proces produkcji mleka sojowego, degradując do opornych na większość czynników fizykochemicznych form *β*-glikozydowych. Stosunek ilościowy poszczególnych związków obliczony na podstawie pól powierzchni pików, kształtował się następująco: 7:17:1:1, kolejno dla: glikozydu daidzeiny, glikozydu genisteiny, daidzeiny i genisteiny.



Rysunek 1. Chromatogramy (PDA i SIM) dla próbki mleka sojowego: (1) – *β*-glikozyd daidzeiny (1A i 1B), (2) – *β*-glikozyd genisteiny (2A i 2B), (3) – aglikon daidzeiny (3A i 3B), (4) – aglikon genisteiny (4A i 4B).

Badania finansowane w ramach dotacji celowej służącej rozwojowi Młodych Naukowców (numer zadania badawczego: 507.754.6)

Literatura:

[1] M. Atteritano, S. Mazzaferro, A. Bitto et al. (2014) *Genistein effects on quality of life and depression symptoms in osteopenic postmenopausal women: A 2-year randomized, double-blind, controlled study*, Osteoporosis International 25(3):1123-1129

[2] M. Russo, G. L. Russo, M. Daglia et al. (2016). *Understanding genistein in cancer: The “good” and the “bad” effects: A review*, Food Chemistry 196:589-600

[3] M. Beszterda, R. Frański (2015) *Isoflavones present in soybean seeds can be glycosylated at 4’-O position as indicated by the ratio of [Y^0-H]- and [Y^0]- fragment ions*, Journal of Mass Spectrometry 50(4):672-675

[4] D. Setchell (1998) *Phytoestrogens: the biochemistry, physiology, and implications for human health of soy isoflavones*, The American Journal of Clinical Nutrition 68:1333S-1346S

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

WPŁYW ZASOLENIA ORAZ STĘŻENIA SOLI ŻELAZA I CYNKU NA PRZEPUSZCZALNOŚĆ BŁONY KOMÓRKOWEJ BAKTERII Z RODZAJU *PSEUDOMONAS* SP.

Agata Dutkiewicz, Wojciech Smułek*, Ewa Kaczorek

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, Poznań
** e-mail: wojciech.smulek@put.poznan.pl*

Abstrakt: Mikroorganizmy morskie narażone są często na kontakt z relatywnie wysokimi stężeniami jonów metali ciężkich. Mogą one istotnie wpływać na aktywność metaboliczną bakterii. Zrealizowane badania pokazały, że zasolenie może znacząco wpływać na wrażliwość komórek na kontakt z jonami cynku i żelaza.

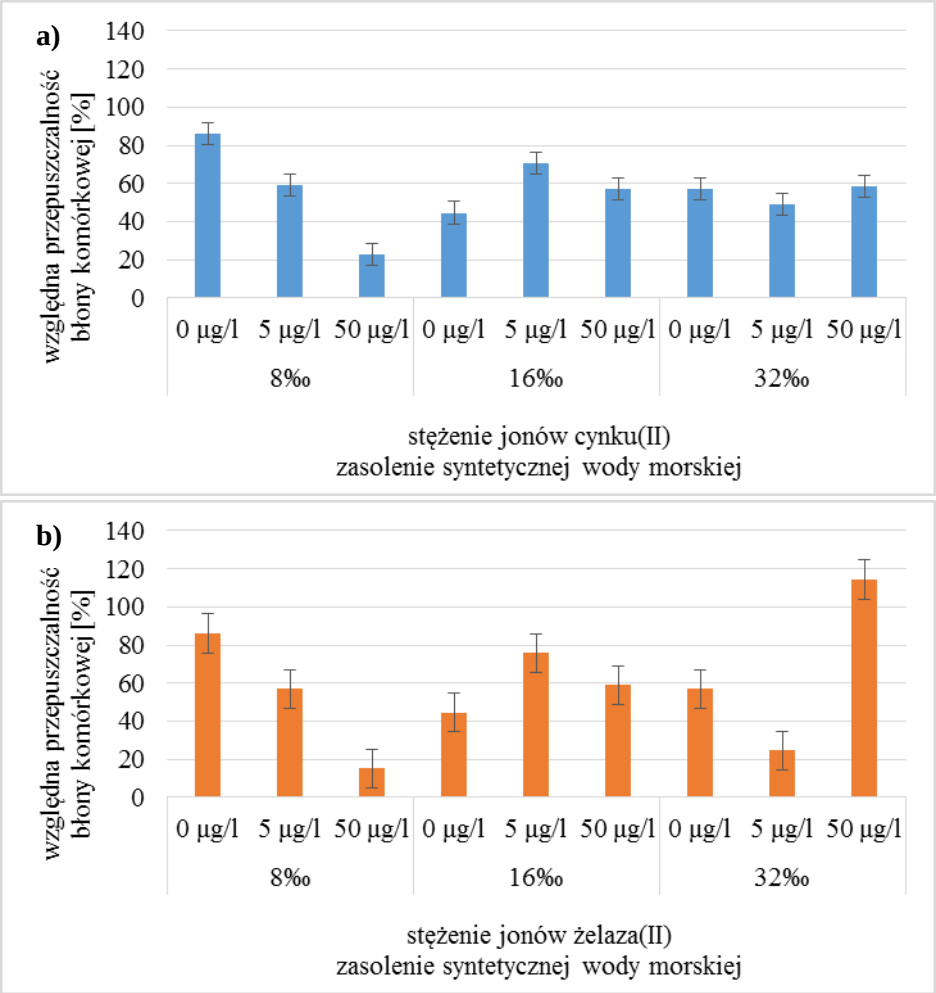
Morze Bałtyckie jest morzem śródlądowym, rozciągającym się od Zatoki Pomorskiej na południu (54°N) po wybrzeża Finlandii blisko koła podbiegunowego (65°N). Duża ilość wpływających do niego rzek jest jedną z głównych przyczyn niskiego zasolenia morza. Dopływ bardziej zasolonych wód z Wszechoceanu odbywa się poprzez wąskie Cieśniny Duńskie, a ilość dostających się wód zależy od pory roku i aktualnych warunków pogodowych. Skutkuje to znacznymi i stosunkowo nieprzewidywalnymi wahaniami zasolenia, szczególnie w południowym basenie Bałtyku u wybrzeży Polski [1]. Zmiany zasolenia silnie oddziałują na organizmy i mikroorganizmy wodne. Wiele z nich jest zdolnych do wzrostu jedynie w wąskim zakresie stężeń soli, a zasolenie dalekie od optimum może poważnie naruszyć funkcje życiowe komórek. Dotyczy to również bakterii występujących w środowisku morskim.

Wspomniany niewielki napływ wód Wszechoceanu sprawia, że Bałtyk jest akwenem bardzo podatnym na skażenie, a zanieczyszczenia łatwo ulegają w nim akumulacji. Położenie w wysokich szerokościach geograficznych wiąże się z relatywnie niskimi temperaturami wody, co spowalnia naturalne procesy biodegradacji węglowodorów i innych związków organicznych. Inną grupą zanieczyszczeń stanowią metale ciężkie [2].

Rozwój przemysłu w zlewisku Bałtyku i intensywna eksploatacja szlaków żeglugowych przyczyniają się do wzrostu stężenia jonów metali ciężkich w wodach morza. Za najbardziej toksyczne metale uznaje się kadm, ołów i rtęć, jednak wysokie stężenia innych pierwiastków, np. cynku i żelaza może negatywnie oddziaływać na organizmy żywe. Toksyczność cynku w środowisku wodnym zależy od formy jonowej i zmienia się pod wpływem twardości wody i jej odczynu. Badania wskazują, że stężenie cynku powyżej 240 µg/l może być toksyczne dla ryb morskich. Ponadto ze względu na silną bioakumulację jego stężenia w zoo- i fitoplanktonie są 30-krotnie większe niż w otaczającej go wodzie. W przypadku żelaza jego toksyczność wobec organizmów jest względnie niska, jednak jest to pierwiastek silnie wpływający na procesy metaboliczne i jego niedobór lub nadmiar może istotnie wpływać na kondycję komórek mikroorganizmów [3,4]. Stąd celem zrealizowanych badań było określenie oddziaływania jonów metali ciężkich, cynku i żelaza, na błonę komórkową bakteryjnego szczepu morskiego z rodzaju *Pseudomonas*.

Pierwszy etap badań obejmował izolację i identyfikację szczepu bakteryjnego z wody morskiej. Próbki wody pobrano z warstw powierzchniowych w odległości 1,5 m od brzegu w maju 2016 roku. Po przetransportowaniu próbek do laboratorium przeprowadzono izolację mikroorganizmów, na podłożu zawierającym syntetyczną wodę morską. Profil biochemiczny wyizolowanego szczepu bakteryjnego określono z wykorzystaniem systemu Vitek 2 (bioMerieux, Polska).

W kolejnym etapie badań przeanalizowano oddziaływanie jonów cynku i żelaza na przepuszczalność błony komórkowej wyizolowanego szczepu bakteryjnego. Oceny dokonano na podstawie oceny stopnia wnikania fioletu krystalicznego do wnętrza komórek. Pomiarów stężenia fioletu krystalicznego dokonywano spektrofotometrycznie. Hodowle prowadzono z wykorzystaniem syntetycznej wody morskiej o zasoleniu 8‰, 16‰ i 32‰ [5].



Rysunek 1. Względna przepuszczalność błony komórek bakterii *Pseudomonas* sp. w zależności od stężenia syntetycznej wody morskiej (SWM) oraz jonów metali: a) cynku(II), b) żelaza(II)

Przy zasoleniu 8‰ wzrost stężenia zarówno jonów cynku(II), jak i żelaza(II), skutkował wyraźnym obniżeniem przepuszczalności błony komórek szczepu *Pseudomonas* sp. W hodowlach zawierających wodę morską o zasoleniu 16‰ w obecności jonów metali o stężeniu 5 µg/l obserwowana była najwyższa przepuszczalność błony komórkowej. Przy zasoleniu równym 32‰ i obecności jonów żelaza(II) o stężeniu 5 µg/l stwierdzono najwyższą przepuszczalność błony komórkowej. Należy zwrócić uwagę na hodowle zawierające jony żelaza o stężeniu 50 µg/l i zasoleniu 32‰, w których zaobserwowano najwyższą przepuszczalność błony komórkowej, przekraczającą jej wartości zmierzone w próbie odniesienia.

Zrealizowane badania pokazały, jak zasolenie wody morskiej może wpływać na wrażliwość komórek na kontakt z jonami metali ciężkich. Stąd ocena przepuszczalności błony komórkowej mikroorganizmów morskich w obecności jonów metali ciężkich powinna uwzględniać również stężenie towarzyszących soli.

Badania zostały zrealizowane w roku 2017 w ramach działalności Sekcji Chemii Bioorganicznej i Organicznej Koła Naukowego Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Literatura:

[1] http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Baltic_Sea (dostęp: 31.10.2017 r.)
[2] Z. Romanowska-Duda, *Metale ciężkie jako specyficzne zanieczyszczenia środowiska wodnego*, http://www.proakademia.eu/gfx/baza_wiedzy/32/metale_ciezkie_jako_specyficzne_zanieczyszczenia_srodowiska_wodnego_2.pdf (dostęp: 31.10.2017 r.)
[3] http://www.ukmarinesac.org.uk/activities/water-quality/wq8_12.htm (dostęp: 31.10.2017 r.)
[4] U. Förstner, G. T. W. Wittmann (1981) *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
[5] D. R. Kester, I. W. Duedall, D. N. Connors, R. M. Pytkowicz (1967) *Preparation of Artificial Seawater*, Limnol. Oceanogr. 12:176-179

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

PORÓWNANIE ZAWARTOŚCI KATECHIN I ALKALOIDÓW W ZIELU CZYSTEK (*CISTUS INCANUS*) ORAZ HERBACIE BIAŁEJ, ZIELONEJ I CZARNEJ (*CAMELLIA SINENSIS*)

Robert Frankowski*, Magdalena Jeszka-Skowron, Agnieszka Zgoła-Grześkowiak

Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: robert.z.frankowski@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Katechiny (flawan-3-ole) należą do grupy flawonoidów, związków zawierających w swojej strukturze flawon. Natomiast alkaloidy to grupa naturalnych związków posiadających atomy azotu w pierścieniu aromatycznym. Należą do nich także kwas nikotynowy oraz amid nikotynowy, tj. witamina B_3. Obie te grupy związków w odpowiednich ilościach wykazują właściwości prozdrowotne. W niniejszej pracy oznaczono ich zawartość w naparach pozyskanych z ziela czystek szary (*Cistus incanus*) oraz z liści herbaty (*Camellia sinensis*). Zweryfikowano także wpływ procesu fermentacji liści herbaty na ilość katechin i alkaloidów w jej naparach. Stężenie większości substancji w próbkach czystka było niższe niż w badanych herbatach. W czystku oznaczono (+)-katechinę, (–)-galokatechinę oraz trygonelinę, a także galusan 3-(–)-katechiny, natomiast kofeiny i teobrominy nie wykryto.

Czystek szary (*Cistus incanus*) jest to krzew z rodziny czystkowatych (*Cistaceae*), który występuje naturalnie w rejonie Morza Śródziemnego (od Hiszpanii i Portugalii aż po Turcję). Cała rodzina tych krzewów zazwyczaj kojarzona jest z rejonem południowej Europy, jednak niektóre rodzaje występują naturalnie również za oceanem (Meksyk, USA) [1]. Czystek szybko przystosowuje się do nowych warunków wynikłych z pożaru lasów, jest więc pierwszą rośliną kwitnącą w sezonie następującym po pożodze [2].

Gorący napar z liści czystka jest stosowany w medycynie naturalnej dzięki swoim właściwościom przeciwbakteryjnym, przeciwzapalnym oraz przeciwzakrzepowym [3]. Dieta bogata we flawonoidy może pomóc chronić serce przed chorobami układu sercowo-naczyniowego lub udarem mózgu [4]. Związki fenolowe jako naturalne przeciwutleniacze mają zdolność stabilizowania lub neutralizowania wolnych rodników w organizmie, aby zapobiec efektom ubocznym stresu oksydacyjnego [5].

Herbata jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych napojów na świecie. Sporządzanie naparu polega na zalaniu liści pochodzących z krzewu herbaty chińskiej (*Camellia sinensis*) wrzątkiem. Jak sama nazwa rośliny wskazuje, początki tradycji picia herbaty zapoczątkowano w Chinach podczas panowania dynastii Shang (1766–1050 p.n.e.), w tamtych czasach uznawana była za napój leczniczy [6].

Celem pracy było porównanie zawartości katechin i alkaloidów w naparach z ziela czystka oraz herbat białej, zielonej i czarnej. Analizie poddano cztery herbatki z czystka szarego pochodzącego z Turcji i Albanii oraz liście herbaty: białej, zielonej oraz czarnej. W próbkach oznaczone zostały: katechiny ((–)-galokatechina (GC), (+)-katechina (C), (–)-epikatechina (EC), galusan 3-(–)-epigalokatechiny (EGCG), galusan 3-(–)-galokatechiny (GCG), galusan 3-(–)-epikatechiny (ECG), galusan 3-(–)-katechiny (CG)) oraz alkaloidy (kwas nikotynowy i jego amid (witamina B_3), kofeina, trygonelina, teobromina, teofilina).

Próbki ziela czystek oraz liści herbat zalewano 100 mL gorącej wody destylowanej i odstawiano na 10 min. Napar następnie doprowadzono do temperatury otoczenia i filtrowano.

Analizę próbek przeprowadzono z użyciem wysokosprawnego chromatografu cieczowego (UltiMate 3000 firmy Dionex) sprzężonego z tandemowym spektrometrem mas (API 4000 QTRAP firmy Applied Biosystems/MSD Sciex). Spektrometr był wyposażony w źródło jonizacji typu elektrospray - TurboIonSpray (ESI).

Herbata biała zawierała największe ilości oznaczanych katechin, w tym (–)-galokatechiny, (–)-epikatechiny, galusanu 3-(–)-epigalokatechiny, galusanu 3-(–)-galokatechiny. Najmniejszą zawartość katechin spośród badanych herbat posiada herbata czarna. Stężenie każdej z badanych substancji jest wielokrotnie niższe (wahając się między 3x do nawet 50x) porównując z innymi badanymi rodzajami herbaty. Herbata zielona posiada najwięcej (+)-katechiny ze wszystkich badanych naparów. W naparze z czystka oznaczono niższe zawartości katechin. Poziom EC, EGCG, GCG oraz ECG osiągnął najniższe wartości ze wszystkich badanych próbek. Wyjątek stanowił galusan 3-(–)-katechiny, który został oznaczony wyłącznie w próbkach czystka (Tabela 1).

Tabela 1. Średnie stężenie katechin w naparach herbat i czystka [μg/g].

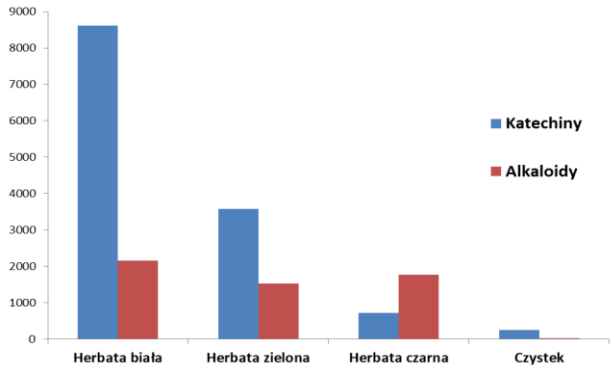
Napar	EGCG	ECG	EC	GC	C	GCG	CG
Herbata biała	39718	9851	6726	1855	805,0	1291	<LOD
Herbata zielona	12464	5433	4711	1138	1191	116,5	<LOD
Herbata czarna	2106	1766	747,2	148,3	259,8	24,46	<LOD
Czystek	126,0	8,55	9,49	1337	282,9	8,35	3,50

Substancjami z grupy alkaloidów, dla których odnotowano najwyższe stężenia okazały się kofeina i teobromina. Jednakże w próbkach czystka stężenie tych substancji było poniżej granicy wykrywalności (<LOD). Pozostałe alkaloidy wykryto w każdej z próbek, przy czym trygonelinę oznaczono w najwyższym stężeniu w próbkach czystka (Tabela 2).

Tabela 2. Średnie stężenie witaminy B_3 i alkaloidów w naparach herbat i czystka [μg/g].

Napar	Kofeina	Teobromina	Kwas nikotynowy	Amid nikotynowy	Teofilina	Trygonelina
Herbata biała	12393	555,7	10,16	2,50	1,43	0,30
Herbata zielona	8651	453,3	7,18	2,43	3,21	1,22
Herbata czarna	10194	411,7	11,24	3,75	3,37	2,11
Czystek	<LOD	<LOD	1,66	1,55	0,02	9,57

Stężenie katechiny w herbatce z czystka zostało wykryte przez niemieckich naukowców na podobnym poziomie [7]. Opublikowano również badania mające na celu oznaczanie całkowitej ilości substancji fenolowych w świeżych liściach *Cistus incanus* [8]. Wyniki badań otrzymane przez naukowców ze Stanów Zjednoczonych dla herbaty zielonej i czarnej potwierdzają rezultaty zaprezentowane w niniejszej pracy [9]. Natomiast chilijscy naukowcy analizowali herbaty i stwierdzili, że stężenie związków fenolowych jest na wyższym poziomie niż w niniejszej pracy. Zawartość galusanu 3-(–)-epikatechiny w herbacie białej, zielonej i czarnej oznaczono na poziomie kolejno: trzykrotnie, siedmiokrotnie i dziesięciokrotnie wyższym niż przedstawiają powyższe wyniki. Stężenie galusanu 3-(–)-epigalokatechiny dla herbaty białej zbliżone jest do wartości uzyskanych powyżej, lecz wyniki dla herbaty zielonej i czarnej uzyskano na poziomie kolejno pięciokrotnie i dwudziestokrotnie wyższym. Zawartość kofeiny we wszystkich oznaczanych herbatach była dwukrotnie do czterokrotnie wyższa w porównaniu do wyników tej pracy (Rys. 1) [10].



Rysunek 1. Średnia zawartość katechin i alkaloidów w naparach herbat i czystka [µg/g].

Podsumowując, stwierdzono, że czystek pod względem jakości i ilości związków fenolowych znacząco odbiega od herbat. Tylko w przypadku trygoneliny, (–)-galokatechiny czy (+)-katechiny napar z czystka nie osiągnął najniższych wartości spośród analizowanych próbek. Herbata czarna zawierała mniej katechin od innych herbat, ponieważ jej liście poddaje się procesowi fermentacji, który przekształca katechiny w związki polimerowe [11].

Literatura:

[1] B. Guzmán, P. Vargas (2009) *Historical biogeography and character evolution of Cistaceae (Malvales) based on analysis of plastid rbcL and trnL-trnF sequences*, Organisms, Diversity & Evolution 9:83-99
[2] P. Ferrandis, J.M. Herrantz, J.J. Martínez-Sánchez (1999) *Effect of fire on hardcoated Cistaceae seed banks and its influence on techniques for quantifying seed banks*, Plant Ecology 144:103-114
[3] E. Barrajón-Catalán, S. Fernández-Arroyo, C. Roldán, E. Guillén, D. Saura, A. Segura-Carretero, V. Micol (2011) *a systematic study of the polyphenolic composition of aqueous extracts deriving from several cistus genus species: Evolutionary relationship*, Phytochemical Analysis 22:303-312
[4] G.G. Duthie, S.J. Duthie, J.A.M. Kyle (2000) *Plant polyphenols in cancer and heart disease: Implications as nutritional antioxidants*, Nutrition Research Reviews 13:79-106
[5] S.J. Duthie, V.L. Dobson (1999) *Dietary flavonoids protect human colonocyte DNA from oxidative attack in vitro*, European Journal of Nutrition 38:28-34
[6] M.L. Heiss, R.J. Heiss (2007) *The story of tea: A cultural history and drinking guide*, Ten Speed Press, Berkeley, California
[7] P. Riehle, N. Rusche, B. Saake, S. Rohn (2014) *Influence of the leaf content and herbal particle size on the presence and extractability of quantitated phenolic compounds in cistus incanus herbal teas*, Journal of Agricultural and Food Chemistry 62:10978-10988
[8] N.A. Santagati, L. Salerno, G. Attaguile, F. Savoca, G. Ronsisvalle (2008) *Simultaneous determination of catechins, rutin, and gallic acid in cistus species extracts by HPLC with diode array detection*, Journal of Chromatographic Science 46:150-156
[9] M. Friedman, C.E. Levin, S.H. Choi, E. Kozukue, N. Kozukue (2006) *HPLC analysis of catechins, theaflavins, and alkaloids in commercial teas and green tea dietary supplements: Comparison of water and 80% ethanol/water extracts*, Journal of Food Science 71(6):328-337
[10] A.M. Quesille-Villalobos, J.S. Torrico, L.G. Ranilla (2013) *Phenolic compounds, antioxidant capacity, and in vitro α-amylase inhibitory potential of tea infusions (Camellia sinensis) commercialized in Chile*, CyTA – Journal of Food 11(1):60-67
[11] N. Kuhnert, M.N. Clifford, A. Müller (2010) *Oxidative cascade reactions yielding polyhydroxytheaflavins and theacitrins in the formation of black tea thearubigins: Evidence by tandem LC-MS*, Food and Function 1(2):180-199

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

HYBRYDOWE MATERIAŁY Al_2O_3/3-AMINOPROPYLOTRIMETOKSYSILAN I Al_2O_3/3-MERKAPTOPROPYLOTRIMETOKSYSILAN

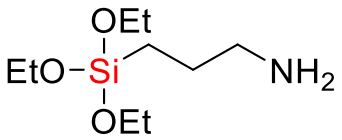
Miłosz Frydrych[1*], Marta Dobrosielska[1], Sylwia Skonieczna[1], Bogna Sztorch[1], Robert Przekop[2]

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89B, 61-614 Poznań
[2]Centrum Zaawansowanych Technologii UAM, ul. Umultowska 89C, 61-614 Poznań
** e-mail: xmifrd@gmail.com*

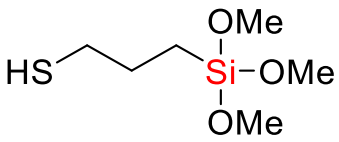
Materiałami hybrydowymi nazywamy tworzywa, które powstają poprzez połączenie dwóch lub więcej składników o różnych właściwościach. Najczęściej do syntezy hybrydowych układów wykorzystuje się związki organiczne i nieorganiczne, takie połączenie pozwala na otrzymanie materiałów o nowych właściwościach fizykochemicznych. Materiały te można podzielić na dwie grupy. W pierwszej grupie związków jeden ze składników wbudowany jest w sieć drugiego, w drugim dwa składniki są związane ze sobą za pomocą silnych wiązań kowalencyjnych [1]. Prekursorami materiałów hybrydowych opartych o krzem są estry kwasu krzemowego o wzorze ogólnym $R'_n(SiOR)_{4-n}$, gdzie R może być organiczną grupą alkilową.

Jedną z metod pozwalającą otrzymywać układy hybrydowe jest synteza zol-żel. Technika ta polega na syntezie żelu z substancji ulegających następujących po sobie reakcjom hydrolizy i kondensacji [2]. Proces ten zachodzi w środowisku wodnym lub w rozpuszczalniku organicznym, a jako materiały wyjściowe stosowane są alkoholany metali i niemetali, np. TEOS – tetraetoksysilan o wzorze $Si(OC_2H_5)_4$ lub TMOS – tetrametoksysilan o wzorze $Si(OCH_3)_4$. Rozpuszczalność alkoholanów w wodzie jest ograniczona, dlatego stosuje się dodatkowo rozpuszczalnik organiczny. Szybkość reakcji zol-żel można kontrolować dzięki zmianom pH. W pierwszym etapie procesu tworzy się wiązanie Si–O–Si. W kolejnym etapie zachodzi proces starzenia, w którym następuje polimeryzacja i sieciowanie cząsteczek produktu. Dzięki możliwości kontrolowania poszczególnych parametrów reakcji tj. czas, ilość wprowadzonego rozpuszczalnika, temperatura można uzyskać żel o dużej lepkości i trójwymiarowej strukturze [3]. Następnie z otrzymanego żelu odparowany jest rozpuszczalnik.. Proces ten powinien być prowadzony w sposób ostrożny i kontrolowany przez cały czas jego trwania, aby zapobiec pękaniu żelu. Wadą metody jest powstawanie w pierwszym etapie produktu ubocznego, jakim jest alkohol oraz słaba rozpuszczalność silanów w wodzie [4].

W pracy zostały użyte organofunkcyjne silany o ogólnym wzorze $Y–(CH_2)_m–SiX_3$, gdzie Y – funkcyjna grupa organiczna np. alkilowa lub aromatyczna; X – grupa przy atomie krzemu, łatwo ulegająca hydrolizie np. grupy alkoksylowe – najczęściej metoksylowe lub etoksylowe [5]. Są to krzemoorganiczne związki dwufunkcyjne. Posiadają one reaktywną grupę organiczną oraz alkoksylową, zdolną do kondensacji [6]. Znalazły one zastosowanie jako środki sieciujące oraz modyfikujące przy produkcji polimerów. Wprowadzenie do matrycy organofunkcyjnych silanów pozwala na poprawę ich właściwości fizykochemiczne oraz parametrów mechanicznych.

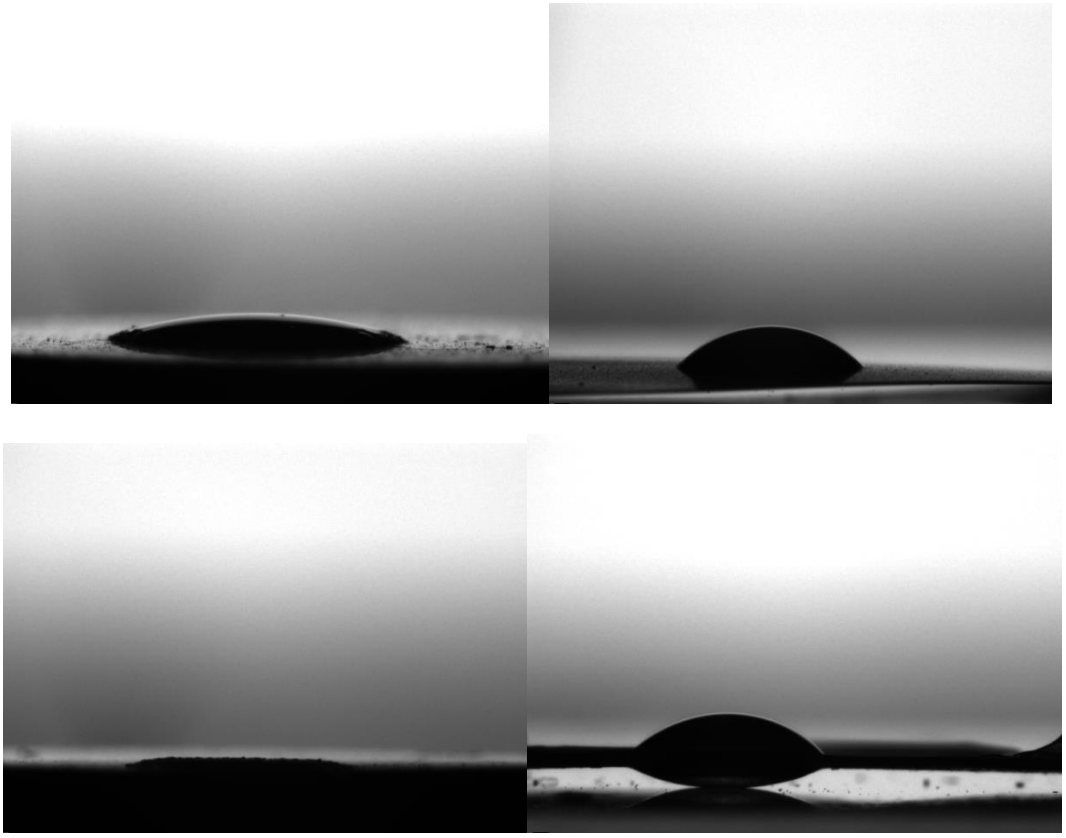


Rysunek 1. 3-aminopropylotrietoksysilan (U13) – modyfikuje powierzchnie metali. Wykorzystywany jest również do modyfikacji wypełnień chromatograficznych.



Rysunek 2. 3-merkaptopropylotrimetoksysilan (BRB-442), używany głownie jako środek sprzęgający w przemyśle oponiarskim.

Silany w zależności od rodzaju podstawników przy atomie krzemu posiadają właściwości hydrofilowe lub hydrofobowe, dzięki zastosowaniu odpowiednich związków możliwa jest modyfikacja powierzchni w kierunku pożądanych właściwości. Hydrofilowość jest to zdolność substancji do łączenia się z cząsteczkami wody, na takiej powierzchni kropla nie utrzymuje się i jest od razu wchłaniana w materiał. Hydrofobowość natomiast charakteryzuje się słabą zwilżalnością powierzchni przez wodę, co jest wynikiem niepolarnego charakteru substancji, zadozowana kropla osiada na modyfikowanej powłoce. Za pomocą pomiaru kąta zwilżania zbadano właściwości hydrofilowo-hydrofobowe utworzonych układów 3-aminopropylotrietoksysilanu (Rys. 1) oraz 3-merkaptopropylotrimetoksysilanu (Rys. 2). Badania wykonano dla próbek w postaci kserożelu oraz proszków sprasowanych za pomocą prasy hydraulicznej do postaci pastylek. Pomiary kąta zwilżania przeprowadzono na goniometrze. Wykazały one, że każdy z modyfikowanych żeli miał powierzchnie hydrofilową – kąt zwilżenia nie był większy niż 90°, jednakże był on zawsze wyższy w porównaniu do referencyjnej próby niemodyfikowanego żelu glinowego. Wyniki badań przeprowadzonych na powierzchni wykonanych pastylek różnią się od tych, przeprowadzonych na kserożelach. Rozbieżność ta wynika z odmiennej struktury badanych próbek. Jako pomiar wzorcowy przebadano również próbkę niemodyfikowanego Al_2O_3. Modyfikacja żelu glinowego wybranymi silanami spowodowała zmniejszenie jego powinowactwa do wody (Rys. 3).



Rysunek 3. Zdjęcia kropli na powierzchni układów w postaci pastylek i kserożeli kolejno dla U13 i BRB-442 o stężeniu 0,1M.

Literatura:

[1] M. Serwadczak (2007) *Materiały polimerowe i hybrydowe do zastosowań optoelektronicznych*
[2] C.J. Brinker, G.W. Scherer (1990) *Sol–gel science: The physics and chemistry of sol–gel processing*; Academic Press, San Diego
[3] E.I. Ko (1999) *Preparation of solid catalysts*, Wiley-VCH: Weinheim
[4] C.J. Brinker, G.W. Scherer (1990) *Sol–gel science: The physics and chemistry of sol–gel processing*; Academic Press, San Diego
[5] S. Oczkowicz, H. Maciejewski, A. Dutkiewicz, I. Dąbek, M. Tyrka, D. Minda, B. Marciniec (2006) *Synteza organofunkcyjnych silanów 3-chloropropylotrimetoksysilanu w skali półtechnicznej*, 962-964
[6] M. Dutkiewicz, J. Charytoniuk, H. Maciejewski, J. Guliński (2001) *Organofunkcyjne silany i siloksylany - środki modyfikujące i sieciujące polimery*, 23:298-301

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

ZASTOSOWANIE KOLCZASTYCH TOREBEK KASZTANOWCA ZWYCZAJNEGO W PROCESACH USUWANIA PARACETAMOLU

Małgorzata Gaj[1], Joanna Zembrzuska[2], Bożena Karbowska[2], Anna Parus[1*]

[1]Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]e-mail: anna.parus@put.poznan.pl

Związki farmaceutyczne do środowiska przedostają się przede wszystkim z gospodarstw domowych oraz szpitali. Farmaceutyki nie ulegają całkowitemu metabolizmowi w organizmie człowieka i wraz z moczem lub kałem trafiają do systemów kanalizacyjnych. Niektóre z leków wydalane są z organizmów w formie metabolitów, a w środowisku naturalnym ulegają hydrolizie i powracają do formy natywnej. Udowodniono, że wiele farmaceutyków w niewielkim stopniu ulegają procesom biodegradacji. W wielu przypadkach związki te nie są również usuwane ze strumieni w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków [1-4].

Do leków najczęściej wykrywanych w próbkach środowiskowych należą: niesteroidowe leki przeciwzapalne, antybiotyki, leki obniżające cholesterol, hormony, antyepileptyki oraz beta-blokery. Stężenia wykrywanych leków w środowisku wodnym mieszczą się w granicach ng/L do µg/L. Początkowo zakładano, że ze względu na niskie stężenia i mała dawkę pozostałości farmaceutyków nie stanowią one zagrożenia dla środowiska. Doniesienia naukowe wskazują na możliwość akumulacji tych substancji m.in. w roślinach. Szczególną uwagę należy zwrócić na monitorowanie poziomu zanieczyszczenia związkami farmaceutycznymi, których zużycie jest bardzo wysokie, a także tych które charakteryzują się wysoką aktywnością lub/i trwałością [1-4].

W procesach oczyszczania stosuje się metody zarówno biologiczne, jak i fizykochemiczne oraz połączenie tych metod. Jedną z często stosowanych metod jest adsorpcja. O skuteczności tej techniki decydują w dużej mierze właściwości adsorbentu, takie jak uziarnienie, powierzchnia właściwa, wielkość porów. Obecne trendy gospodarki zrównoważonego rozwoju oraz zasady zielonej chemii, a także tendencja do obniżenia kosztów związanych z ochroną środowiska wymusiło zainteresowanie sorbentami typu „*low-cost*”. Bardzo szeroką gamę sorbentów typu *low-cost* stanowią bioadsorbenty, m.in. chitozan, i biomasa (kolby kukurydzy, łuski ziaren, liście drzew i krzewów, wodorosty morskie i włókna kokosowe, sizal i rafia) [4-6].

Drzewa kasztanowca zwyczajnego są bardzo popularne i przede wszystkim ze względów estetycznych są chętnie obsadzane nimi parki i aleje. Obecnie jedynie niewielka część tego surowca jest wykorzystywana do produkcji preparatów farmaceutycznych, natomiast zielone kolczaste torebki kasztanowca są materiałem całkowicie odpadowym. Z tego względu zainteresowano się tym materiałem odpadowym i zastosowaniem go w procesach usuwania paracetamolu z roztworu wodnego.

Materiał wykorzystany w badaniach zebrany został jesienią na przełomie września i października, w miejscowości Rzgów, położonej w województwie Wielkopolskim. Wstępne przygotowanie materiału roślinnego polegało na rozdrobnieniu na kawałki o długości około 1 cm i wysuszeniu w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 60 °C do uzyskania stałej masy. Wysuszony materiał roślinny następnie został poddany rozdrobnieniu w młynku elektrycznym i przesianiu przez sita. Zebrano frakcję materiału, którego wielkość wynosiła 1–2 mm.

Efektywność usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych na sorbentach zależy od wielu czynników, m.in. stężenia zanieczyszczenia, ilości zastosowanego sorbentu, czy czasu kontaktu faz roztwór – sorbent,

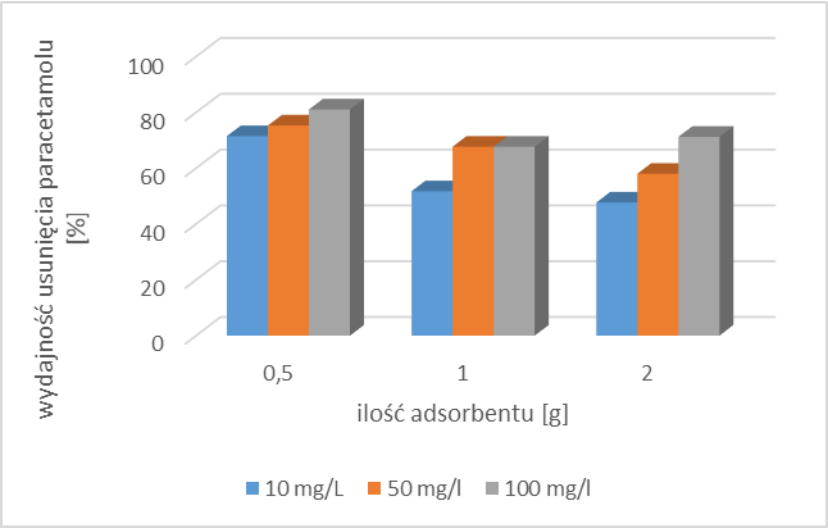
pH roztworu wodnego, a także wpływ temperatury. W związku z tym w pracy podjęto badania określające wpływ parametrów fizyko-chemicznych na proces usuwania farmaceutyku z modelowych roztworów wodnych za pomocą odpadowych zielonych kolczastych okrywek owoców kasztanowca zwyczajnego. Ilość zaadsorbowanego *N*-acetylo-p-aminofenolu została oznaczona techniką łączoną LC-MS/MS. Korzystano z chromatografu cieczowego Ultimate 3000 RSCL firmy Dionex, do rozdzielenia chromatograficznego użyto kolumny Hypersil Gold C18 RP (100 mm × 2,1 mm × 1,9 µm) firmy Thermo Scientific. Fazę ruchomą stanowił 5mM roztwór octanu amonu (A) i metanolu (B). Analit z kolumny eluowano, stosując elucję gradientową: 0 min 50% (B), 3 min 100% (B), 6 min 100% (B). Natężenie przepływu fazy ruchomej przez kolumnę wynosiło 0,2 mL/min. Rozdzielanie przeprowadzono w temperaturze 35 ºC, objętość wprowadzanej próby wynosiła 5 µL. Detekcji paracetamolu dokonano wykorzystując tandemowy spektrometr mas API 4000 QTRAP firmy Applied Biosystems i MDS Sciex (Foster City, CA, USA). Analizę jakościowo-ilościową przeprowadzono stosując tryb pracy spektrometru masowego MRM (monitorowania wybranych reakcji).

Niezwykle ważnym czynnikiem, decydującym o wydajności procesu adsorpcji, jest czas prowadzenia procesu (Tabela 1). Otrzymane wyniki dla poszczególnych czasów trwania procesu wykazują zbliżone wartości. Stąd też można stwierdzić, iż czas kontaktu fazy wodnej zawierającej paracetamol z sorbentem nie wpływa, w sposób istotny na uzyskaną wydajność procesu. Ze względu na szybkie ustalenie się równowagi adsorpcji w dalszych badaniach zastosowano 10 minutowy czasu kontaktu faz.

Tabela 1. Wpływ stężenia adsorbatu i czasu jego kontaktu z adsorbentem na wydajność procesu adsorpcji (0,5 g sorbentu, 25 mL roztworu).

Czas kontaktu adsorbentu z adsorbatem [min]	**Ilość zaadsorbowanego paracetamolu dla 10 mg/L[%]**	**Ilość zaadsorbowanego paracetamolu dla 50 mg/L [%]**	**Ilość zaadsorbowanego paracetamolu dla 100 mg/L [%]**
10	71,54%	51,75%	47,72%
20	71,65%	55,34%	53,53%
30	67,05%	52,24%	45,60%
40	67,75%	56,91%	55,96%
50	72,84%	51,45%	45,43%
60	71,88%	52,64%	50,98%

Kolejnym parametrem, który analizowano podczas badań było określenie wpływu ilości zastosowanego adsorbentu na wydajność usuwania paracetamolu z wody. Zwiększenie ilości sorbentu wykazuje wzrost efektywności usuwania farmaceutyku o około 10%, w każdym z analizowanych stężeń (Rys. 1).



Rysunek 1. Wpływ ilości zastosowanego adsorbentu na proces usuwania paracetamolu z wody (25 mL roztworu, czas prowadzenia procesu 10 minut).

Zaobserwowano, iż najwyższa skuteczność adsorpcji paracetamolu na adsorbencie uzyskanym z zielonych kolczastych torebek owoców kasztanowca była z roztworu o stężeniu 10 mg/L przy zastosowaniu 2 g sorbentu. Natomiast najniższa efektywność usuwania paracetamolu była przy zastosowaniu 0,5 g sorbentu do adsorpcji z roztworu o stężeniu 100 mg/L. Zjawiska te związane są przede wszystkim z tym, że wraz ze wzrostem ilości sorbentu wzrasta również powierzchnia właściwa i tym samym liczba miejsc adsorpcji, co przekłada się na zwiększenie efektywności usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych. Z kolei zjawisko, w którym obserwujemy spadek wydajności adsorpcji związku wraz ze wzrostem stężenia związku farmaceutycznego w fazie wodnej przy stałej ilości sorbentu związany jest z wysyceniem miejsc na powierzchni sorbentu.

Wzrost temperatury w sposób istotny wpływa na zjawisko adsorpcji i desorpcji. W przypadku farmaceutyków często powoduje zwiększenie rozpuszczalności ich w środowisku wodnym, co z jednej strony może zwiększyć wydajność usuwania paracetamolu, a z drugiej strony wzrost temperatury ułatwia proces desorpcji. Przeprowadzone badania wskazują, iż w zakresie temperatury 20 do 60 °C adsorpcja paracetamolu pozostaje na zbliżonym poziomie.

Uzyskane wyniki potwierdzają skuteczność usuwania zanieczyszczenia jakim jest paracetamol z roztworów wodnych. Adsorbent uzyskany z kolczastych torebek owoców kasztanowca zwyczajnego jest alternatywnym materiałem do komercyjnie stosowanych sorbentów.

Badania zostały sfinansowana ze środków na działalność statusową nr 03/32/DSPB/0700

Literatura:

[1] A. Białk-Bielińska, N. Migowska, M. Caban, J. Kumirska, M. Borecka, J. Maszkowska, P. Stepnowski (2015) *Analityka i ocena ryzyka występowania farmaceutyków w środowisku. Cz. I – Źródła występowania i wyzwania analityczne*, Analityka 1:65-68

[2] J. Kumirska (2017) *Rozwój metodyk oznaczania leków stosowanych w medycynie w stałych próbkach środowiskowych*, Laboratorium 5-6:20-26

[3] W.C. Liu (2014) *Occurrence, source and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil*, Environmental Pollution 187:193-201

[4] T.A. Der Beek i wsp. (2016) *Pharmaceuticals in the environment – Global occurrences and perspectives*, Environmental Toxicology and Chemistry 35:823-835

[5] M. Jokiel, A. Parus (2017) *Kolczaste torebki kasztanowca zwyczajnego jako adsorbenty jonów niklu z roztworów wodnych,* Puzzel 2017. Postępy Nauk Technicznych i Ścisłych 1:123-132

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

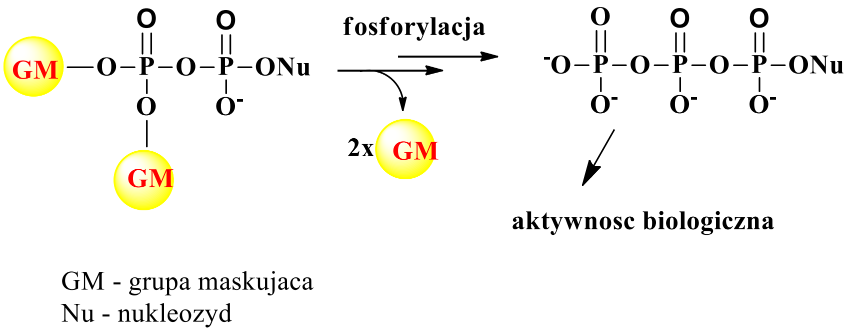
NUKLEOZYDO 5'-TIO- (LUB SELENO)DIFOSFORANY JAKO NOWY TYP PRONUKLEOTYDÓW ANTY-HIV

Justyna Gołębiewska, Tomasz Jakubowski, Marta Rachwalak, Joanna Romanowska*

Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Z. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań
** e-mail: joarom@ibch.poznan.pl*

Abstrakt: Koncepcja odpowiednio maskowanych nukleozydo 5'-difosforanów, projektowanych jako potencjalne proleki anty-HIV, została rozszerzona w naszym laboratorium o analogi siarkowe i selenowe. Wykorzystanie chemii *H*-fosfonianów, pozwoliło nam na opracowanie szybkiej i wydajnej metody syntezy pochodnych nukleozydo 5'-difosforanów zawierających heteroatom odpowiednio przy α- lub β-fosforze. W centrum naszych zainteresowań było badanie wpływ użytych heteroatomów na parametry fizykochemiczne otrzymywanych analogów.

Idea maskowanych nukleozydo 5'-difosforanów, projektowanych jako potencjalne pronukleotydy anty-HIV, zakłada dostarczenie do zainfekowanych komórek związków, które po usunięciu grup maskujących zostają ufosforylowane do aktywnych biologicznie trifosforanów (Rys. 1).



Rysunek 1. Schematyczny mechanizm działania pronukleotydów anty-HIV

Koncepcja ta została stworzona w celu ominięcia dwóch pierwszych, a zarazem najbardziej chimerycznych etapów fosforylacji nukleozydów w komórkach. Jak dotąd, eksploatowane były głównie tlenowe pochodne nukleozydo 5'-difosforanów [1]. Rozszerzeniem tej idei jest zastosowanie heteroatomów (S, Se) mogących korzystnie wpływać na właściwości potencjalnych pronukleotydów. Głównym przedmiotem naszych zainteresowań jest badanie znaczenia użytego heteroatomu na trwałość wiązania pirofosforanowego, jak i jego wpływu na aktywność biologiczną. Stosując chemię *H*-fosfonianów opracowano efektywne metody syntezy odpowiednio maskowanych nukleozydo 5'-tio- oraz nukleozydo 5'-selenodifosforanów. Wykorzystanie tej chemii pozwoliło na wprowadzenie modyfikacji w obrębie wiązania pirofosforanowego i syntezowania pochodnych zawierających heteroatom przy α- lub β-fosforze. Otrzymane analogi zostały poddane badaniom trwałości zarówno w warunkach hydrolizy chemicznej jak i enzymatycznej (analiza HPLC), a następnie przebadane pod kątem ich potencjalnej aktywności biologicznej. Wyniki przeprowadzonych testów biologicznych pozwalają rozważać niektóre z siarkowych lub selenowych pochodnych nukleozydo 5'-difosforanów jako potencjalne proleki anty-HIV.

Literatura:

[1] T. Schulz, J. Balzarini, Ch. Meier (2014) ChemMedChem 9:762-775

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

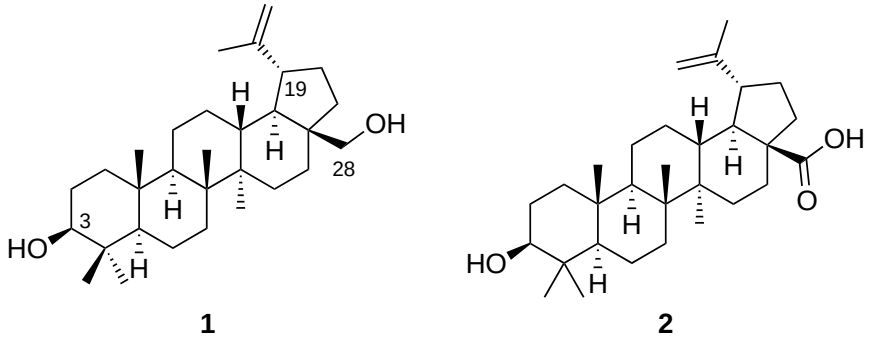
AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA ESTROWYCH POCHODNYCH BETULINY

Andrzej Günther*, Robert Pełech

Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
**e-mail: andrzej.gunther@zut.edu.pl*

Abstrakt: Betulina jest cennym, biologicznie aktywnym, naturalnym związkiem o szerokim spektrum działania. Jest szeroko rozpowszechnioną substancją na świecie a jej zawartość w niektórych gatunkach brzóz sięga 30% w przeliczeniu na suchą masę. Betulina może stanowić cenny i tani substrat do otrzymania nowych, pochodnych estrowych o potencjalnie silniejszych właściwościach biologicznych.

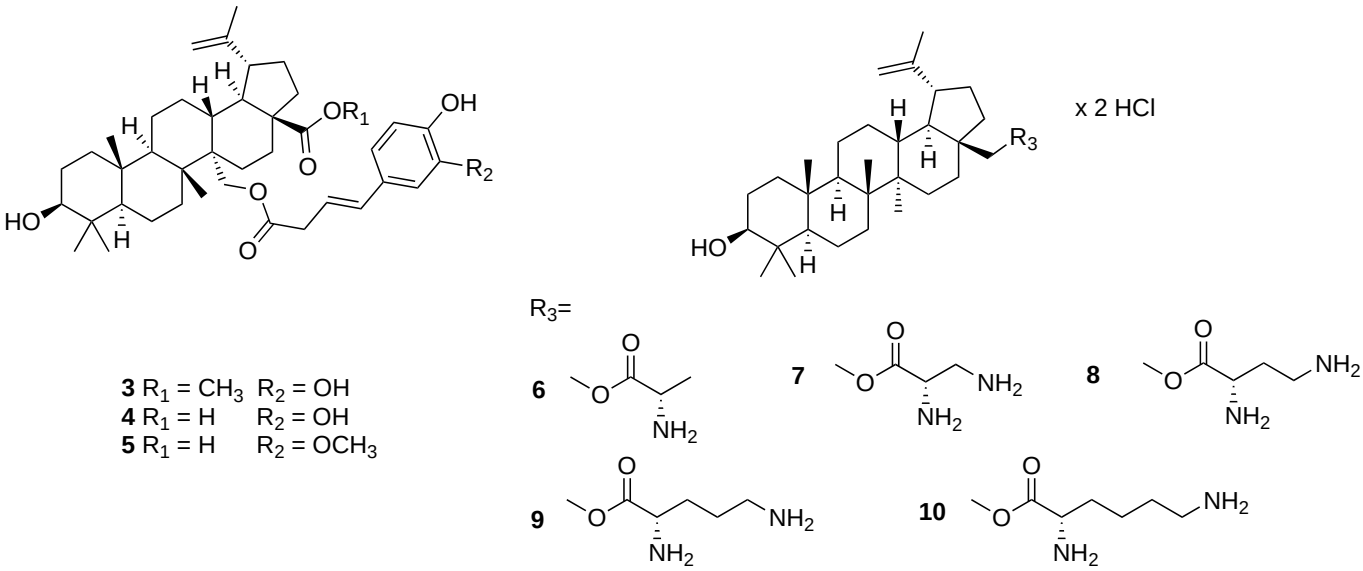
Betulina (Rys. 1) (**1**) jest związkiem organicznym pochodzenia naturalnego należąca do licznej grupy trójterpenów pentacyklicznych. Na tle substancji naturalnych betulina jest najbardziej rozpowszechnionym związkiem w naturze. Występuje w licznych gatunkach roślin jednak największa jej koncentracja (do 30% w przeliczeniu na suchą masę) jest w zewnętrznej warstwie kory białych brzóz i odpowiada za białe zabarwienie [1].



Rysunek 1. Struktury chemiczne: betuliny (**1**), kwasu betulinowego (**2**).

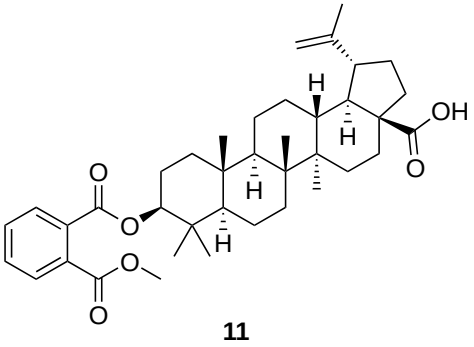
Nazwa (**1**) według systemu IUPAC to lup-20(29)-en-3β,28β-diol, znana jest również pod nazwami alkohol betulinowy czy betulinol. Betulina jest substancją aktywną posiadającą trzy grupy funkcyjne – izopropylenową przy atomie C-19, drugorzędową grupę hydroksylową przy atomie C-3 oraz pierwszorzędową przy atomie C-28. Betulina jest substancją naturalną, która jako pierwsza została wyizolowana z roślin i opisana przez chemika i farmaceutę Lowitrza w 1788 roku. Zarówno betulinę jak i jej pochodne wyróżnia wysoka aktywność biologiczna o szerokim spektrum działania przy niskich stężeniach. Zainteresowanie betuliną i jej pochodnymi z roku na rok wzrasta, głównie ze względu na właściwości przeciwzapalne, przeciwnowotworowe (apoptoza komórek nowotworowych jelita grubego, piersi i płuc) i przeciwwirusowe (w szczególności zahamowanie cyklu rozwojowego wirusa HIV). Niewielkie zmodyfikowanie struktury betuliny może w dużym stopniu wpłynąć na jej aktywność biologiczną np. kwas betulinowy (**2**) otrzymany kolejno na drodze utleniania i redukcji betuliny posiadający grupę karboksylową przy atomie C-17 odznacza się silniejszymi aktywnościami przeciwnowotworowymi od samej betuliny [1-2].
W pracy przedstawiono informacje na temat otrzymywania i właściwości estrowych pochodnych betuliny.

Szerokim spectrum badań objęte są badania aktywności biologicznej pochodnych estrowych pochodzenia naturalnego jak i otrzymywanych na drodze syntezy organicznej.



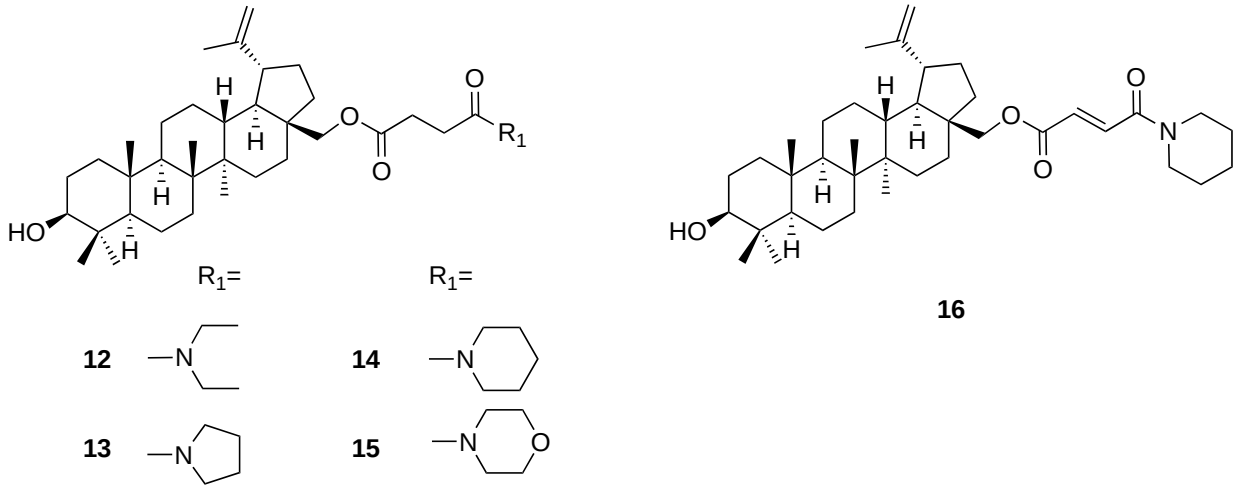
Rysunek 2. Wzory strukturalne estrowych pochodnych betuliny.

Autorzy [3] wyizolowali pochodne estrowe kwasu betulinowego (Rys. 2) (**3-5**) naturalnie występujące w korze brzozy szerokolistnej (łac. *Betula platyphylla*), pochodzącej z terenów Chin, Japonii oraz Korei. Wszystkie wyizolowane związki (**3-5**) wykazały silniejsze działanie przeciwutleniające w stosunku do samej betuliny. Natomiast semisyntetyczne związki (**6-10**) otrzymane przez autorów pracy [4] w wyniku kilku etapowej syntezy, działają toksycznie na linie komórek nowotworowych ludzkiego czerniaka złośliwego Me14. Najwyższą cytotoksyczność na linie komórek raka płaskonabłonkowego A431, wykazywały związki (**9**) i (**10**) [5].



Rysunek 3. Ester kwasu betulinowego i ftalanu metylu.

Innym przykładem pochodnej syntetycznej jest ester kwasu betulinowego (Rys. 3) (**11**), z podstawioną w pozycji C-3 cząsteczką ftalanu metylu. Substancja ta działa cytotoksycznie na kilka typów nowotworów np. linia białaczkowa K562, komórki nowotworowe jelita grubego HT-29, czy nowotworowych komórek czerniaka SK-MEL2 [6]. Pochodne (**12-16**) (Rys. 4) wykazują silne właściwości przeciwnowotworowe na linie ludzkich komórek raka żołądka MGC-803, komórek złośliwego raka prostaty PC3, linii komórkowej raka sutka Bcap-37, oraz komórek nowotworu skóry A375. Ponadto związek (**14**), z obecną grupą piperydyny w pozycji C-28, może wywoływać apoptozę komórek nowotworowych [7].



Rysunek 4. Pochodne o silnych właściwościach przeciwnowotworowych.

Na szczególną uwagę zasługują estrowe pochodne betuliny, w których cząsteczkach obecne są polarne aminokwasy charakteryzujące się dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Betulina i większość jej pochodnych są słabo rozpuszczalne w wodzie co utrudnia użycie ich niezmodyfikowanych form jako potencjalnych leków. Z doniesień literaturowych wynika, że przekształcenie betuliny w jej estrową pochodną nie tylko może posiadać lepsze właściwości biologiczne, ale też może okazać się łatwiejsze w zastosowaniu np. jako lecznicze maści.

Literatura:

[1] G.A. Tolstikov, O.B. Flekhrer, E.E. Shultz, L.A. Baltina, A.G. Tolstikov (2005) *Betulin and its derivatives*, Chemistry for Sustainable Development 13:1-29

[2] G. Periamy, G. Teketelew, M. Gebrelibanos, B. Sintayehu, M. Gebrehiwot, A. Karim, G. Geremedhin (2014) *Betulinic acid and its derivatives as anti-cancer agent: A review*, Archives of Applied Science Research 6(3):47-58

[3] H.J. Eom, H.R. Kang, H.K. Kim, E.B. Jung, H.B. Park, K.S. Kang, K.H. Kim (2016). *Bioactivity-guided isolation of antioxidant triterpenoids from Betula platyphylla vel. Japonica bark*. Bioorganic Chemistry 66:97-101.

[4] M. Drąg-Zalesińka, M. Drąg, M. Poręba, S. Borska, J. Kulbacka, J. Saczko (2017) *Anticancer properties of esterderivatives of betulin in human metastatic melanoma cells (Me-45)*, Cancer Cell International. 17(4):1-7

[5] M. Drąg-Zalesińka, T. Wysocka, S. Borska M. Drąg, M. Poręba, A. Choromańska, J. Kulbacka, J. Saczko (2015) *The new esters derivatives of betulin and betulinic acid in epidermoid squamous carcinoma treatment – in vitro studies*, Biomedicine & Pharmacotherapy 72:91-97

[6] M. Kvasnica, J. Sarek, E. Klinotova, P. Dzubak, M. Hajduch (2005) *Synthesis of phalates of betulinic acid and betulin with cytotoxic activity*, Bioorganic & Medicincal Chemistry 13:3447-3454

[7] S.J. Yang, M.C. Liu, H.M. Xiang, Q. Zhao, W. Zue, S. Yang (2015) *Synthesis and in vitro antitumor evaluation of betulinacid ester derivatives as novel apoptosis inducers*, European Journal of Medicinal Chemistry 102:249-255

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI HERBICYDOWYCH CIECZY JONOWYCH NA BAZIE WITAMINY PP

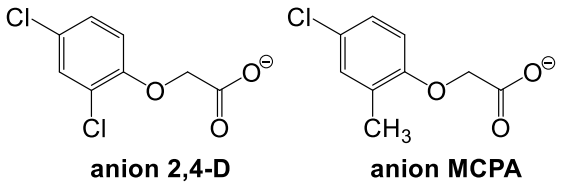
Karolina Hoffa, Agnieszka Biedziak, Kamil Czerniak, Damian Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Anna Turguła, Michał Niemczak

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: michal.niemczak@put.poznan.pl

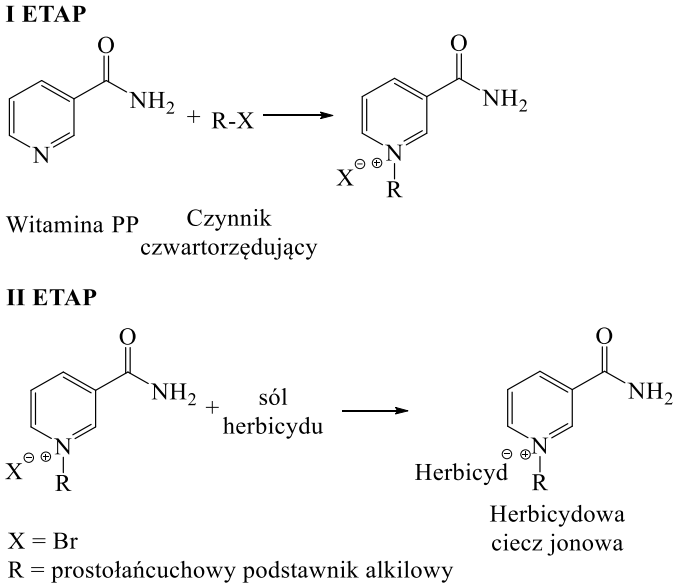
Abstrakt: W toku badań opracowano wydajną metodologię syntezy nowych herbicydowych cieczy jonowych zawierających w swojej budowie pochodną witaminy PP, będącą źródłem kationu oraz aniony wykazujące aktywność herbicydową (2,4-D, MCPA). Dla otrzymanych związków wyznaczono parametry fizykochemiczne, jak temperatura topnienia i rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych oraz zbadano aktywność biologiczną w zwalczaniu chwastów dwuliściennych. Otrzymane struktury potwierdzono techniką magnetycznego rezonansu jądrowego.

Współcześni technologowie poszukują nowych związków chemicznych o specjalnych właściwościach, które mają nie tylko znaczenie użytkowe, ale także takich, które są bezpieczne dla środowiska. Wymagania spełniają ciecze jonowe, czyli związki o charakterze jonowym, o temperaturze topnienia występującej poniżej 100 °C [1]. Modyfikacja struktury, poprzez wprowadzenie różnorodnych kombinacji kationów i anionów, pozwala na uzyskanie pożądanych cech oraz sterowanie ich właściwościami fizykochemicznymi. Korzyści ekologiczne (nielotność, nietoksyczność, znikome zanieczyszczenie środowiska, biodegradowalność) wynikające z możliwości zaprojektowania produktu przyczyniły się, że znalazły one zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, m.in. jako substancje dezynfekcyjne, antyelektrostatyczne, zmiękczające, elektrolity, rozpuszczalniki, czy też środki ochrony drewna [2-3].

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano dwuetapową metodę syntezy nieopisanych dotąd w literaturze cieczy jonowych, które pełnią rolę środków ochrony roślin i zaliczane są do herbicydowych cieczy jonowych (ang. *herbicidal ionic liquids*). Źródło kationu w syntezie stanowi witamina PP, która może przyczynić się do zmniejszenia toksyczności ostrej w porównaniu z powszechnie stosowanymi środkami, jak i do zminimalizowania ryzyka akumulacji pestycydu w środowisku. W badaniach wykorzystano dwa komercyjnie występujące herbicydy w postaci anionów (Rys. 1): 2,4-dichlorofenoksyoctanowy (2,4-D) oraz 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy (MCPA). W pierwszym etapie (Rys. 2) amid kwasu nikotynowego (witaminę PP) czwartorzędowano halogenkiem alkilowym. W kolejnym etapie otrzymane sole poddano reakcji wymiany anionu halogenku na herbicydy z grupy fenoksykwasów.



Rysunek 1. Struktury wykorzystanych anionów herbicydowych.



Rysunek 2. Synteza herbicydowych cieczy jonowych.

Zarówno produkty czwartorzędowania, jak i wymiany anionu otrzymano z wysokimi wydajnościami (Tabela 1). Wszystkie zsyntezowane sole to ciała stałe w temperaturze pokojowej o temperaturze topnienia od 91 do 126°C. Większość spośród otrzymanych produktów to ciecze jonowe.

Tabela 1. Otrzymane sole.

Sól	R	Anion	Wydajność (%)	Postać w temp. 25 °C	Temperatura topnienia [°C]
1	$C_{10}H_{21}$	MCPA	92	Ciało stałe	91–94
2	$C_{10}H_{21}$	2,4-D	90	Ciało stałe	123–126
3	$C_{12}H_{25}$	MCPA	85	Ciało stałe	68–71
4	$C_{12}H_{25}$	2,4-D	97	Ciało stałe	94–99
5	$C_{14}H_{29}$	MCPA	84	Ciało stałe	80–84
6	$C_{14}H_{29}$	2,4-D	89	Ciało stałe	114–116
7	$C_{16}H_{33}$	MCPA	95	Ciało stałe	89–95
8	$C_{16}H_{33}$	2,4-D	96	Ciało stałe	114–117
9	$C_{18}H_{37}$	MCPA	87	Ciało stałe	97–99
10	$C_{18}H_{37}$	2,4-D	92	Ciało stałe	81–86

Struktury otrzymanych cieczy jonowych potwierdzono techniką magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), a następnie wyznaczono ich właściwości fizykochemiczne, takie jak temperatura topnienia oraz rozpuszczalność w popularnych rozpuszczalnikach. Zsyntezowane związki pomimo obecności hydrofobowego łańcucha alkilowego w kationie uległy rozpuszczeniu w wodzie, natomiast nie rozpuszczały się w rozpuszczalnikach słabo polarnych, takich jak toluen czy heksan.

Literatura:

[1] P. Wasserscheid, T. Welton (2008) *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim
[2] W.L. Hough-Troutman, M. Smiglak, S. Griffin, W.M. Reichert, I. Mirska, J. Jodynis-Liebert, T. Adamska, J. Nawrot, M. Stasiewicz, R.D. Rogers, J. Pernak (2009) *Ionic liquids with dual biological function: Sweet and anti-microbial, hydrophobic quaternary ammonium-based salts*, New J. Chem. 33:26-33
[3] J. Pernak, A. Syguda, K. Materna, E. Janus, P. Kardasz, T. Praczyk (2012) *Tetrahedron* 68:4267-4273

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

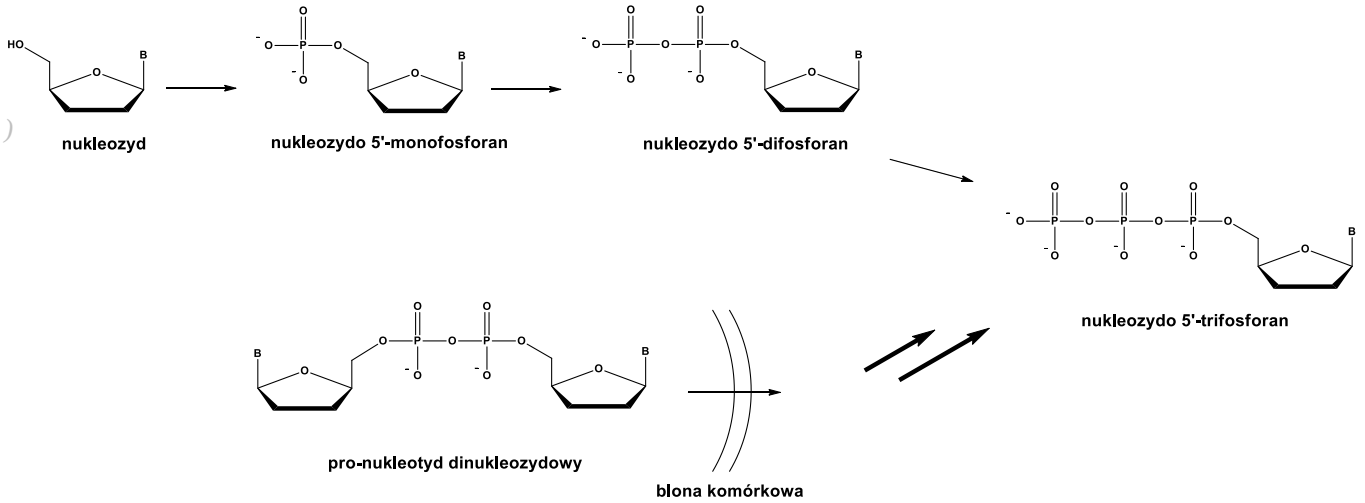
NOWY TYP DINUKLEOZYDOWYCH PRONUKLEOTYDÓW ANTYHIV

Tomasz Jakubowski*, Justyna Gołębiewska, Marta Rachwalak, Małgorzata Rożniewska, Joanna Romanowska

Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Z. Noskowskiego12/14, 61-704 Poznań
**e-mail: tjakubowski@man.poznan.pl*

Abstrakt: Obecnie z dużym powodzeniem rozwijana jest idea nukleozydo 5'-difosforanów, wśród których można wyróżnić pochodne dinukleozydowe. Dotychczasowe doniesienia literaturowe [1] na temat tych związków określają ścieżkę ich rozpadu w mediach komórkowych poprzez hydrolizę wiązania pirofosforanowego. Pozwala to na uzyskanie synergistycznego mechanizmu działania, dostarczając do komórki monofosforany dwóch nukleozydów, wzajemnie wzmacniających swój sposób działania. Dla otrzymanych, w oparciu o chemię *H*-fosfonianów, dinukleozydo difosforanów, wykonano testy ich cytotoksyczności i aktywności anty-HIV.

Spośród analogów nukleozydów, stosowanych w terapii anty-HIV, największą skutecznością cechuje się AZT. Jednak pod wpływem enzymów powstaje z niej 3'-aminotymidyna, która odpowiada za wysoką cytotoksyczność leku. Stąd pomysł, by do komórki dostarczać jednocześnie tymidynę, która będzie obniżać cytotoksyczność AZT. W tym celu zsyntezowano dinukleozydowe difosforany, których rozpad powoduje uwolnienie w komórce dwóch nukleozydo monofosforanów: AZT i tymidyny. Monofosforan AZT, jako pronukleotyd, podlegać będzie dalszej fosforylacji i w takiej formie stanie się skutecznym inhibitorem odwrotnej transkrypcji wirusa, natomiast uwolniony monofosforan tymidyny spełni rolę ochronną dla komórki. Uzyskany synergizm działania powinien cechować się wysoką skutecznością inhibicji namnażania wirusa przy zachowaniu względnie niskiej cytotoksyczności. Sposób ten wpisuje się w obecnie szeroko i z powodzeniem rozwijaną ideę 5'-difosforanów nukleozydów, jako nowego typu pronukleotydów anty-HIV (Rys. 1).



Rysunek 1. Idea nowych pronukleotydów – dinukleozydowych difosforanów.

W celu uzyskania dinukleozydowych difosforanów wykorzystano chemię *H*-fosfonianów. Uzyskane produkty izolowano na żelu krzemionkowym z dobrą wydajnością i scharakteryzowano za pomocą widm magnetycznego rezonansu jądrowego. Następnie zbadano ich cytotoksyczność

i aktywność antywirusową. Równolegle określono ścieżki rozpadu enzymatycznego w medium FBS/RPMI.

Otrzymane dinukleozydowe difosforany wykazują znaczną aktywność antywirusową względem wirusa HIV-1, przy zachowaniu niskiej cytotoksyczności. Spełniają więc wymagania pronukleotydów anty-HIV, a jednocześnie ich synteza oparta na chemii *H*-fosfonianów stanowi szybką metodę do otrzymywania dowolnych dinukleotydowych difosforanów, włączając w to analogi zawierające atomy siarki lub selenu.

Literatura:

[1] A. Miazga, P. Ziemkowski, M. A. Siwecka, A. Lipniacki, A. Piasek, T. Kulikowski (2010) *Nucleosides, nucleotides and nucleic acids* 29(4):438-444

[2] T. Jakubowski, M. Rachwalak, J. Romanowska (2015) *Na pograniczu chemii i biologii* 24:101-111

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

WPŁYW PROCESU AKTYWACJI PREPARATÓW LIGNINOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW NA BAZIE ŻYWIC FENOLOWO-FORMALDEHYDOWYCH DO POTENCJALNYCH ZASTOSOWAŃ W MATERIAŁACH ŚCIERNYCH

Artur Jamrozik[1,2*], Beata Strzemiecka[1], Łukasz Klapiszewski[1], Adam Voelkel[1], Teofil Jesionowski[1]

[1] Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2] Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii, Umultowska 89 C, 61-614 Poznań
[*]e-mail: artur.j.jamrozik@doctorate.put.poznan.pl

Abstrakt: Niniejsza praca skupia się na wytworzeniu aktywowanych preparatów ligninowych oraz charakterystyce modelowych kompozytów ściernych z ich dodatkiem. Materiałami, które poddane zostały modyfikacji były: lignosulfonian magnezu i lignina krafta. Modyfikacja polegała na utlenieniu badanych biopolimerów z wykorzystaniem jodanu(VII) sodu oraz nadtlenku wodoru. Właściwości mechaniczne wytworzonych modelowych kompozytów ściernych określono za pomocą dynamicznej analizy mechaniczno-termicznej (DMTA), natomiast morfologia powierzchni oceniona została na podstawie zdjęć ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Na podstawie przeprowadzonych analiz potwierdzono, że zmodyfikowane biopolimery mogą być z powodzeniem stosowane jako napełniacze w spojonych narzędziach ściernych.

Lignina była jednym z pierwszych biopolimerów odkrytych przez człowieka. Pierwsza wzmianka o ligninie jako „materiale inkrustującym" w drewnie pochodzi z roku 1839. Około 20 lat później określenie „lignina" nabrało znaczenia aktualnego do dziś. Lignina, obok celulozy i hemiceluloz, jest najbardziej rozpowszechnionym biopolimerem w naturze. Pełni ona rolę lepiszcza spajającego komórki drewna w roślinach [1]. Obecnie jest głównym produktem ubocznym w procesie delignifikacji drewna w papierniach [2]. Każdego roku uzyskuje się 50 milionów ton ligniny, z których tylko 2% wykorzystywane jest do dalszych zastosowań, reszta jest spalana w celu uzyskania energii [3]. Należy jednak wspomnieć, że dzięki aromatycznej strukturze lignina wydaje się być obfitym, zrównoważonym i odnawialnym źródłem surowców dla produktów o wysokiej wartości dodanej.

Natywna lignina ma skomplikowaną strukturę, w której można wyróżnić podstawowe składniki budulcowe. Są nimi jednostki fenylopropanoidowe: alkohol *p*-kumarylowy, alkohol synapinowy i alkohol koniferylowy [4,5].

Istnieje wiele rodzajów komercyjnych preparatów ligninowych, które różnią się istotnie od rodzimej ligniny. Większość ligniny obecnej na rynku pochodzi z popularnego alkalicznego procesu produkcji celulozy papierniczej [6]. Drugim znaczącym procesem, w którym otrzymuje się pochodną ligniny, w postaci lignosulfonianów, jest trawienie masy drzewnej z wykorzystaniem soli sulfonowych metali alkalicznych [1].

Główną cechą determinującą przydatność ligniny jako surowca jest jej reaktywność. Reaktywność ligniny zależy w dużej mierze od grup funkcyjnych obecnych w jej strukturze. Najczęściej spotykane są grupy metoksylowe, aromatyczne i alifatyczne grupy hydroksylowe oraz grupy aldehydowe. Niestety większość z tych grup jest nieaktywna, gdyż biorą udział w wiązaniach międzycząsteczkowych. Jedną z metod na zwiększenie aktywności preparatów ligninowych może być ich utlenianie za pomocą $NaIO_4$ lub H_2O_2. Taki typ modyfikacji pozwala „odblokować zajęte grupy funkcyjne" (głównie grupy

metoksylowe i fenolowe grupy hydroksylowe) zdolne do reagowania z innymi polimerami. Polimerami zdolnymi do reakcji z uwolnionymi grupami funkcyjnymi w ligninie są głównie między innymi żywice fenolowo-formaldehydowe - nowolaki i rezole.

W ramach prezentowanych badań, jako preparaty ligninowe wykorzystane zostały: lignosulfonian magnezu „MLS" (Vianplast 55, Biotech Lignosulfonate Handels GmbH, Austria) i lignina krafta „KL" (Sigma-Aldrich, Niemcy). Każdy z biopolimerów zmodyfikowano wykorzystując jodan(VII) sodu ($NaIO_4$) oraz nadtlenek wodoru (H_2O_2) w ilości 7,5% masowych. Sam proces utleniania przebiegał następująco: 5 g preparatu ligninowego rozpuszczono w 50 cm^3 wody i mieszano przez 10 min, następnie przy pomocy pompy perystaltycznej stopniowo dodawano 30 cm^3 roztworu utleniacza (stężenie 2,5%). Po upływie 60 min pH układu zostało obniżone (H_2SO_4) do około 4 w celu wytrącenia produktu z mieszaniny. Po odfiltrowaniu, osad został przemyty zakwaszoną a następnie destylowaną wodą. Pozostałość została umieszczona na 24 h w suszarce konwekcyjnej z wymuszoną cyrkulacją powietrza. Otrzymany wysuszony proszek został zmielony w moździerzu mechanicznym i przesiany na sitach klasyfikujących.

Uzyskane w ten sposób aktywowane preparaty ligninowe wykorzystano jako dodatki do materiałów ściernych. Modelowe kompozyty ścierne składały się z: 80% ziarna elektrokorundowego (95A) o granulacji 120 mesh (Imerys, Niemcy), 12% spoiwa nowolakowego (9% urotropiny, Lerg S.A., Polska), 5% preparatu ligninowego oraz 3% rezolu (Lerg S.A., Polska). Przygotowane układy umieszczone w formach teflonowych polimeryzowały w piecu zgodnie z ustalonym programem temperaturowym: ogrzewanie od 50 do 180 °C, przyrost temperatury 0,2 °C/min, 10 h w 180 °C.

Przygotowane w ten sposób kompozyty poddane zostały dynamicznej analizie mechaniczno-termicznej (DMTA) w celu określenia zmian właściwości mechanicznych ze wzrostem temperatury. Wartości modułu sprężystości (G') dla różnych temperatur, współczynnika stratności (tan δ_{max}) oraz temperatury zeszklenia (T_g) przedstawione zostały w Tabeli 1.

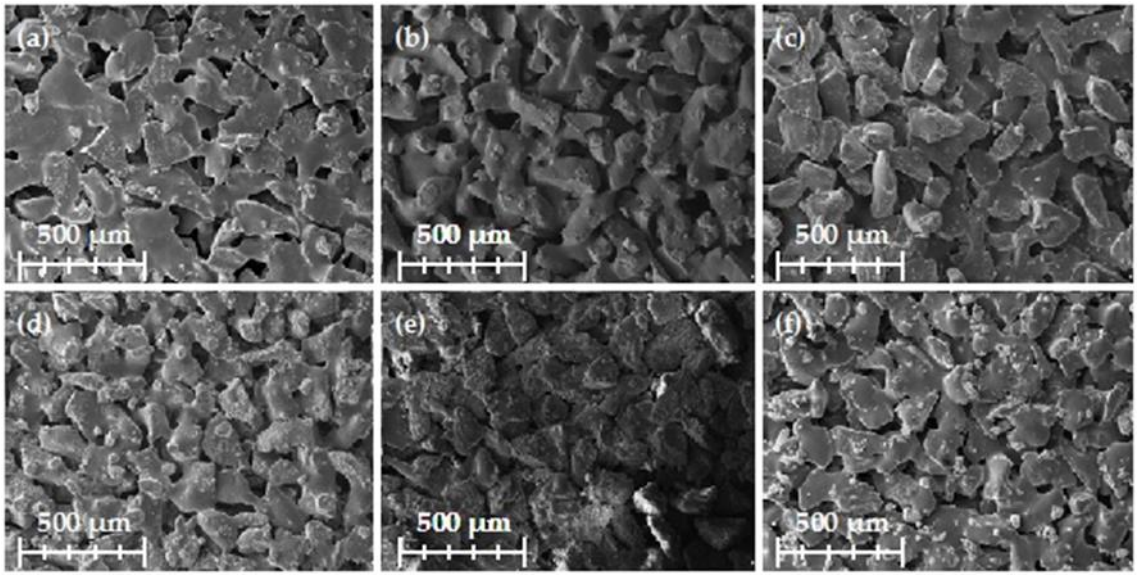
Tabela 1. Wartości modułu sprężystości (G'), najwyższego zarejestrowanego współczynnika stratności (tan δ_{max}) oraz temperatury zeszklenia (T_g) badanych kompozytów.

Próbka	**G' 25 °C [GPa]**	**G' 50 °C [GPa]**	**G' 300 °C [GPa]**	**tan δ_{max} [-]**	**T_g [°C]**
MLS	1,88	1,84	0,68	0,083	235
MLS aktywowany $NaIO_4$	2,22	2,12	1,08	0,055	250
MLS aktywowany H_2O_2	3,45	3,39	1,52	0,079	247
KL	1,69	1,64	0,78	0,067	252
KL aktywowany $NaIO_4$	1,15	1,14	0,67	0,060	254
KL aktywowany H_2O_2	2,10	2,07	1,06	0,090	250

Najwyższą wartość G' (3,45 GPa) zarejestrowano dla kompozytu z dodatkiem lignosulfonianu magnezu (MLS) aktywowanego przy użyciu H_2O_2. Znaczne zwiększenie modułu sprężystości tego kompozytu można wytłumaczyć poprzez wytworzenie silnego wiązania między grupami hydroksylowymi aktywowanego lignosulfonianu a fenolowymi grupami hydroksylowymi matrycy polimerowej [7]. Najniższą wartość G' (1,15 GPa) zarejestrowano dla kompozytu z ligniną krafta (KL) aktywowaną przy użyciu $NaIO_4$. Najwyższe wartości współczynnika stratności można było zaobserwować w zakresie temperatur 150–250 °C. Wzrost wartości tan δ_{max} można zaobserwować przy temperaturze około 150 °C, gdy wartości modułu sprężystości zaczynają maleć, a kończy się przy ok. 250 °C, gdy próbka jest już zeszklona. Dla wszystkich badanych kompozytów, za wyjątkiem próbki z surowym lignosulfonianem magnezu, temperatura zeszklenia T_g wynosi ok. 250 °C.

Weryfikacji poddana została również morfologia powierzchni wytworzonych kompozytów. W tym celu wykonano zdjęcia skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM), które przedstawione

zostały na Rys. 1. W przypadku wszystkich próbek obrazy SEM potwierdzają jednorodną strukturę wytworzonych kompozytów. We wszystkich przypadkach preparat ligninowy znajdował się na granicy faz między powierzchnią ziarna, a otaczającą je żywicą organiczną. Należy zaznaczyć, że jest to konieczne aby napełniacz ligninowy spełniał właściwie swoją funkcję.



Rysunek 1. Obrazy SEM badanych kompozytów: (a) MLS, (b) MLS aktywowany $NaIO_4$, (c) MLS aktywowany H_2O_2, (d) KL, (e) KL aktywowana $NaIO_4$ and (f) KL aktywowana H_2O_2.

Należy także zaznaczyć, że wytworzone kompozyty miały porowatą strukturę, co wpływa pozytywnie na właściwości materiałów ściernych. Pory umożliwiają lepszy dostęp dla chłodziw i środków smarujących, tym samym zwiększając wydajność i żywotność narzędzia.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że relatywnie prosta procedura utlenienia preparatów ligninowych jest efektywną metodą otrzymywania aktywowanych form tych biopolimerów. Najlepsze efekty utleniania zaobserwowano w przypadku nadtlenku wodoru. Kompozyty z dodatkiem preparatów utlenionych H_2O_2 charakteryzowały się najbardziej homogeniczną strukturę oraz najlepszymi parametrami termo-mechanicznymi (najwyższe wartości G'). Pozwala to sądzić, że aktywowane z wykorzystaniem nadtlenku wodoru biopolimery mogą być obiecującymi materiałami pełniącymi rolę napełniaczy w kompozytach ściernych.

Badania zrealizowane zostały w ramach projektu badawczego OPUS 8 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki nr DEC-2014/15/B/ST8/02321

Literatura:

[1] F.G. Calvo-Flores, J.A. Dobado, J. Isac-García, F.J. Martín-Martínez (2015) *Lignin and lignans as renewable raw materials*, Wiley, Chichester
[2] C.J. Biermann (1996) *Handbook of pulping and papermaking*, 2nd ed., Academic Press, London
[3] M. Fache, B. Boutevin, S. Caillol (2016) *Vanillin production from lignin and its use as a renewable chemical*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 4:35-46
[4] W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher (2003) *Lignin biosynthesis*, Annual Review of Plant Biology 54:519-546
[5] C. Heitner, D.R. Dimmel, J.A. Schmidt (2010) *Lignin and lignans: Advances in chemistry*, CRC Press, London
[6] F.S. Chakar, A. J. Ragauskas (2004) *Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry*, Industrial Crops and Products 20:131-141
[7] I. Dueramae, C. Jubsilp, T. Takeichi, S. Rimdusit (2014) *High thermal and mechanical properties enhancement obtained in highly filled polybenzoxazine nanocomposites with fumed silica*, Composites Part B: Engineering 56:197-206

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

WPŁYW WILGOTNOŚCI POWIETRZA I MORFOLOGII LIŚCI NA POWIERZCHNIĘ POKRYCIA I CZAS PAROWANIA NAWOZU ZNIDHA

Karolina Januszkiewicz[1], Anika Mrozek-Niećko[1], Jacek Różański[2]

[1] PPC ADOB Sp. z o.o. Sp.k. ADOB ul. Kołodzieja 11, 61-070 Poznań
[2] Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]e-mail: karolina.januszkiewicz@adob.com.pl

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych wpływu wilgotności powietrza i morfologii rośliny na powierzchnię pokrycia liścia oraz czas parowania kropli nawozu ZnIDHA. W badaniach użyto liście kukurydzy, pszenicy i rzepaku ozimego uprawiane w warunkach szklarniowych. Dodatkiem wspomagającym rozprzestrzenianie się kropli nawozu był poliglukozyd. Czas parowania kropli oraz powierzchnia pokrycia liści nawozem ZnIDHA wzrastały ze wzrostem wilgotności powietrza. Również struktura powierzchnia liścia wpływała na uzyskane wyniki. W przypadku użytych w badaniach roślin powierzchnia pokrycia wzrastała, a czas parowania malał w następującej kolejności: owies < rzepak < kukurydza. Wyniki tych pomiarów powiązano z ilością wosków oraz ukształtowaniem powierzchni liścia.

Adsorpcja kropli na powierzchni liścia stanowi pierwszy i podstawowy etap procesu dolistnego odżywiania roślin. Większa powierzchnia kontaktu pomiędzy kroplą nawozu a blaszką liściową zwiększa szansę pobrania składników pokarmowych [1]. Wzrost wilgotności powoduje wydłużenie czasu wysychania kropli, a w rezultacie następuje zwiększenie czasu kontaktu nawozu z liściem, który jest pobierany tylko w formie płynnej [2]. Zalecane jest prowadzenie oprysku nawozem wcześnie rano oraz wieczorem, kiedy w krajowych warunkach jest największa wilgotność. Na powierzchnię pokrycia liścia nawozem wpływają również czynniki związane z anatomią i morfologią rośliny, przede wszystkim ilość oraz rodzaj wosków powierzchniowych i budowa komórkowa [3].

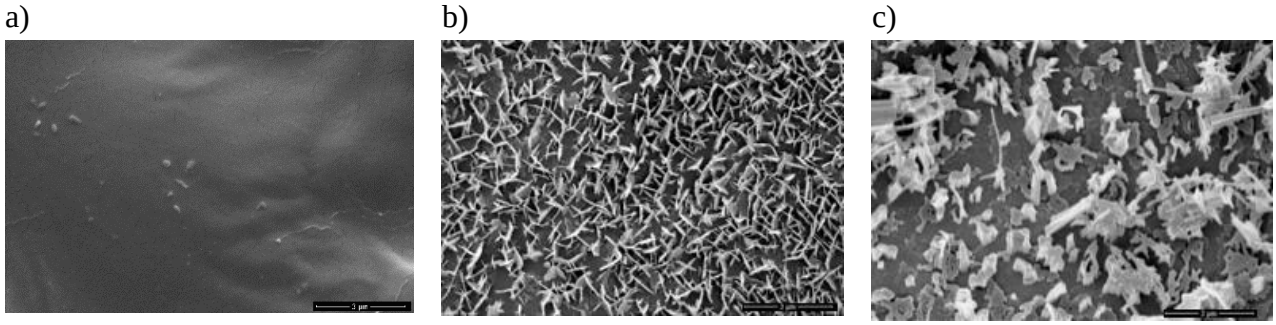
Celem niniejszej pracy było określenie wpływu wilgotności powietrza na czas parowania i wielkość powierzchni pokrycia liści nawozem ZnIDHA (chelat Zn soli disodowej kwasu D,L-asparaginowego) z dodatkiem poliglukozydu.

Badania powierzchni pokrycia i czasu parowania zostały przeprowadzone na liściach trzech roślin: kukurydzy (*Zea mays L.* `Wilga`), pszenicy (*Triticum aestivym* `Adana-99`) i rzepaku ozimego (*Brassica napus L.* `Popular`) uprawianych w warunkach szklarniowych. Analizę topografii powierzchniowej blaszek liściowych przeprowadzono na podstawie zdjęć SEM oraz obrazów uzyskanych przy użyciu mikroskopu konfokalnego. Zdjęcia zostały wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Quanta FEG 250 oraz laserowego skaningowego mikroskopu konfokalnego LEXT OLS4100 Olympus.

Do przygotowanych roztworów ZnIDHA (0.75% m/m Zn) w wodzie destylowanej dodawano poliglukozyd (Agnique PG8105, Basf) (zakres stężeń od 0.02% do 0.1%). Badania prowadzono w trzech wilgotnościach względnych powietrza (H) 60%, 70%, 80%. Objętość kropli nawozu nanoszona na górną powierzchnię liścia wynosiła 0.2 µl. Pozostałości nawozu po odparowaniu wody na powierzchni liści fotografowano, a następnie wykonywano komputerowy pomiar jej powierzchni (powierzchnia pokrycia).

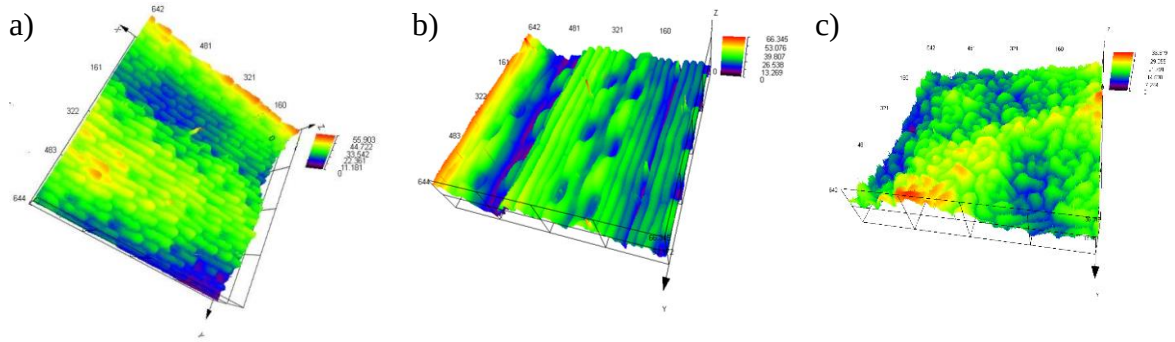
Liście użytych w badaniach roślin różnią się topografią wierzchniej warstwy blaszki liściowej. Na Rys. 1 przedstawiono zdjęcia SEM z widoczną warstwą wosków, którymi pokryta jest powierzchnia liści kukurydzy, pszenicy i rzepaku. Woski powierzchniowe liści kukurydzy składają się z nierównomiernie rozłożonych granul. Woski powierzchniowe pszenicy tworzą prostopadłe do powierzchni blaszki

liściowej płytki ułożone w rozety, które tworzą gęstą sieć na powierzchni liści. Liście rzepaku pokryte są gęstą siecią nieregularnych płytek, które są ułożone pod różnym kątem względem blaszki liściowej. Oszacowany procentowy udział powierzchni pokrytej woskami dla kukurydzy, pszenicy i rzepaku wynosi odpowiednio 5±1.5%, 40±6% i 53±5%.



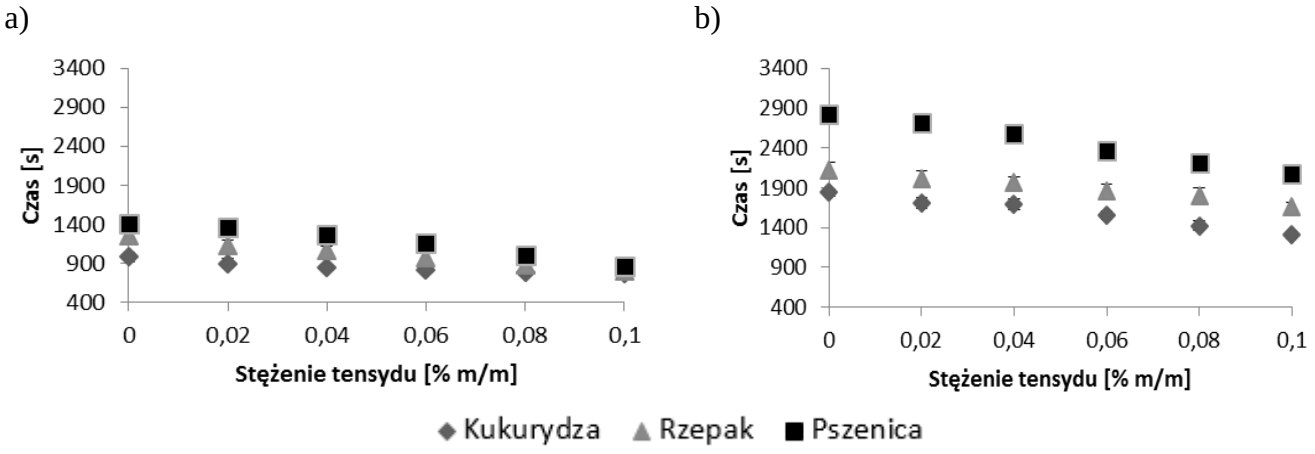
Rysunek 1. Woski powierzchniowe na liściach kukurydzy (a), pszenicy (b) i rzepaku (c).

Na Rys. 2 zaprezentowano zdjęcia wykonane mikroskopem konfokalnym obrazujące mikrostrukturę wierzchniej warstwy blaszki liściowej. Komórki kukurydzy i pszenicy są ułożone równolegle do nerwów. Pszenica posiada długie komórki o regularnym kształcie. Z kolei kukurydza ma krótkie komórki, które mają nieregularny kształt. Komórki rzepaku posiadają nieregularny kształt i nie są rozmieszczone równolegle względem nerwów. Na powierzchni liści pszenicy i kukurydzy występują fałdy, których grzbiety i doliny są ułożone w jednym kierunku. Również powierzchnia rzepaku jest sfałdowana, jednak w tym przypadku grzbiety i doliny rozprzestrzeniają się we wszystkich kierunkach. Ukształtowanie komórek oraz sfałdowanie powierzchni powoduje, że na powierzchni kukurydzy i pszenicy roztwór nawozu rozprzestrzenia się głównie wzdłuż nerwów, natomiast na liściach rzepaku we wszystkich kierunkach.

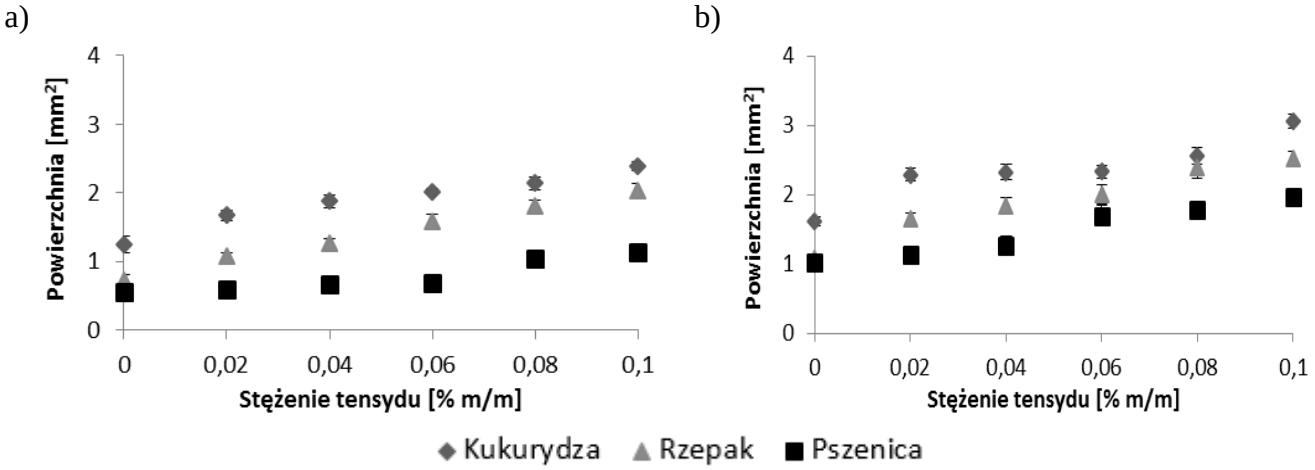


Rysunek 2. Zdjęcie wierzchniej warstwy liścia kukurydzy (a), pszenicy (b) i rzepaku (c).

Z danych przedstawionych na rys. 3 wynika, że czas parowania kropli ZnIDHA zależy od rodzaju rośliny, wilgotności powietrza oraz stężenia surfaktantu. Oczywiście największy wpływ na czas parowania nawozu ma wilgotność powietrza (Rys. 3). Jej zmiana z 60% do 80% powoduje prawie dwukrotne wydłużenie czasu parowania. Jednocześnie wzrost wilgotności powoduje zwiększenie powierzchni pokrycia liści nawozem ZnIHDA (Rys. 4). Przykładowo dla stężenia poliglukozydu 0,08% powierzchnia pozostałości nawozu na liściu pszenicy w wilgotności 80% jest 1,7 razy większa niż w wilgotności 60%. Bezpośrednią przyczyną wzrostu powierzchni pokrycia ze wzrostem wilgotności jest spowolnienie procesu parowania. Spowolnienie parowania powoduje wydłużenie czasu, w którym kropla nawozu może ulegać rozprzestrzenieniu na powierzchni liścia, co skutkuje wzrostem jej powierzchni.



Rysunek 3. Zależność czasu parowania ZnIDHA od stężenia poliglukozydu dla wilgotności 60% (a) i 80% (b).



Rysunek 4. Zależność powierzchni pokrycia nawozem ZnIDHA od stężenia surfaktantu dla wilgotności 60% (a) i 80% (b).

Również topografia liścia wpływa na czas parowania i powierzchnię pokrycia liści nawozem. W przypadku użytych w badaniach roślin powierzchnia pokrycia rośnie, a czas parowania maleje w następującej kolejności: owies < rzepak < kukurydza. Największa powierzchnia pokrycia nawozem liści kukurydzy, a co się z tym wiąże najkrótsze czasy parowania kropli, wynikają z niewielkiej ilości wosków na ich powierzchni. Liście owsa i rzepaku pokryte są stosunkowo gęstą warstwą wosków, różnią się natomiast ukształtowaniem powierzchni w skali mikro. Na powierzchni liści pszenicy krople rozprzestrzeniają się głównie wzdłuż nerwów, co związane jest z występowaniem wąskich podłużnych fałd, natomiast na powierzchni rzepaku we wszystkich kierunkach. Ograniczenie możliwości rozprzestrzeniania się kropli do jednego kierunku jest przyczyną powstania mniejszej powierzchni pokrycia liści pszenicy nawozem.

Literatura:

[1] V. Fernández, P. Guzman, C.A.E. Peirce, T.M. McBeath, M. Khayet, M.J. McLaughlin (2014) *Effect of wheat phosphorus status on leaf surface properties and permeability to foliar-applied phosphorus*, Plant Soil 384:7-20

[2] R.J.L. Ramsey, G.R. Stephenson, J.C. Hall (2005) *A review of the effects of humidity, humectants, and surfactant composition on the absorption and efficacy of highly water-soluble herbicides*, Pesticide, Biochemical and Physiology 82:162-175

[3] M. Khayet, V. Fernández (2012) *Estimation of the solubility parameters of model plant surfaces and agrochemicals: A valuable tool for understanding plant surface interactions*, Theoretical Biology and Medical Modelling 9:45-53

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

OZNACZANIE ZWIĄZKÓW CHROMU W WARUNKACH ŚRODOWISKOWYCH SYMULUJĄCYCH PROCESY TRAWIENIA METODĄ LC-ICP-MS

Katarzyna Karaś[1*], Sebastian Szopa[2], Marcin Frankowski[1]

[1] Pracownia Analizy Wody i Gruntów, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
[2] SHIM-POL A.M. Borzymowski, "E.Borzymowska-Reszka, A.Reszka Spółka Jawna" ul. Lubomirskiego 5, 05-080 Izabelin
**e-mail: karas.katarzyna@vp.pl*

Abstrakt: Wiele prac dotyczących specjacji pierwiastków udowadnia fakt, że kluczowym czynnikiem determinującym toksyczność i dostępność biologiczną jest forma w jakiej on występuje. Chrom jest pierwiastkiem, cieszącym się dużym zainteresowaniem pod względem badań nad jego właściwościami toksykologicznymi. Najbardziej rozpowszechnionymi formami chromu występującymi w środowisku są Cr(III) i Cr(VI). Cr(III) jest istotnym elementem diety ssaków oraz czynnikiem uczestniczącym w regulacji metabolizmu tłuszczów, białek i glukozy, natomiast Cr(VI) jest 1000-krotnie bardziej toksyczny od formy zredukowanej i wykazuje zdolność do penetracji przez błonę komórkową reagując z enzymami oraz DNA i RNA blokując w ten sposób prawidłowy metabolizm komórki. W pracy przedstawiono badania form związków chromu na poziomie śladowym przy zastosowaniu metody LC-ICP-MS zgodnie z normą PN-EN 71-3 Bezpieczeństwo zabawek: Część 3: Migracja określonych pierwiastków, dzielącą materiały, z których wykonane są zabawki na odpowiednie kategorie i określającą granice migracji dla 17 pierwiastków.

Badania toksykologiczne wykazują, że decydujący wpływ na środowisko i organizmy żywe mają konkretne formy pierwiastków, a nie ich całkowita zawartość. Dlatego w rozwiązywaniu zagadnień dotyczących uwzględnienia roli występowania określonych form pierwiastka, znaczenie zyskuje analiza specjacyjna. Dostępne narzędzia analityczne dostarczają nam pełnej informacji do prawidłowego oszacowania rozmieszczenia, określenia procesów związanych z przemieszczaniem się i przemianami chemicznymi form pierwiastka w elementach środowiska. Ponadto, pozwalają na prowadzenie badań cyklów biochemicznych wybranych związków, oznaczanie toksyczności i ekotoksyczności określonych pierwiastków chemicznych, kontroli jakości produktów żywnościowych i farmaceutyków oraz ocenę ryzyka zdrowotnego i badania w ramach analityki klinicznej.

Chrom jest pierwiastkiem, cieszącym się dużym zainteresowaniem pod względem badań nad jego właściwościami toksykologicznymi. Najbardziej rozpowszechnionymi formami chromu występującymi w środowisku są Cr(III) i Cr(VI). Trójwartościowa forma chromu (Cr III) jest stosunkowo nietoksyczna i pełni istotną rolę w diecie ssaków jako niezbędny mikroelement uczestniczący w metabolizmie węglowodanów, lipidów i białek. Natomiast sześciowartościowa forma chromu (Cr VI) wykazuje zdolność do penetracji przez błonę komórkową reagując z enzymami oraz DNA i RNA blokując w ten sposób prawidłowy metabolizm komórki i powodując hepatotoksyczność prowadzącą do raka wątroby.

W pracy zostały przedstawione badania form związków chromu na poziomie śladowym przy zastosowaniu metody LC-ICP-MS zgodnie z normą PN-EN 71-3 Bezpieczeństwo zabawek: Część 3: Migracja określonych pierwiastków. Sprawdzeniu poddano warunki ekstrakcji chromu z zabawki do organizmu w różnych warunkach środowiskowych, symulujących procesy trawienia zachodzące w żołądku, mające miejsce w przypadku, gdy dziecko połknie zabawkę lub jej część.

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI POCHODNYCH 4-HYDROKSYPIPERYDYNY O AKTYWNOŚCI CHWASTOBÓJCZEJ

Anna Karczmarczyk[1], Michał Niemczak[1], Damian Kaczmarek[1], Anna Turguła[1], Kamil Czerniak[1], Katarzyna Marcinkowska[2],Tomasz Rzemieniecki[1*]

[1] Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2] Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Władysława Węgorka 20, 60-318 Poznań
[*]e-mail: tomasz.m.rzemieniecki@doctorate.put.poznan.pl

Abstrakt: Stosowanie herbicydów na polach uprawnych pozwala uzyskać znaczne korzyści ekonomiczne. W związku z występowaniem niekorzystnych efektów ich stosowania,takich jak zaleganie w glebie lub migracja herbicydów na sąsiednie uprawy, istnieje konieczność opracowywania bezpieczniejszych metod chemicznej ochrony roślin. Rozwiązaniem są herbicydowe ciecze jonowe ze względu na niską prężność par oraz podwyższoną aktywność biologiczną w porównaniu do środków dostępnych w handlu. Opracowano efektywne metody prowadzenia reakcji czwartorzędowania 1-metylo-4-piperydynolu za pomocą 1-bromoalkanówjak i reakcji wymiany anionu bromkowego na anion herbicydowy. Strukturę otrzymanych związków potwierdzono za pomocą protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Przeprowadzono także analizę rozpuszczalności produktów w wybranych rozpuszczalnikach. Na podstawie badań szklarniowych na trzech gatunkach chwastów scharakteryzowano otrzymane związki jako herbicydy o podwyższonej skuteczności działania.

Głównym problemem w uprawie roślin jest pogarszanie jakości plonów, powodowane przez m.in. chorobotwórcze grzyby, szkodniki i chwasty. Te ostatnie konkurując roślinami uprawnymi o światło, składniki pokarmowe pochodzące z gleby, oraz o wodę.Obecność chwastów na polach powoduje dodatkowo zanieczyszczenie zebranych plonów. Obecnie najbardziej rozpowszechnionym i najczęściej stosowanym sposobem niszczenia chwastówjest użycie herbicydów, czyli środków chemicznychzdolnych do ograniczania wzrostu lub niszczenia roślinności [1]. Najpowszechniej stosowane są w rolnictwie i ogrodnictwie, ale używa się ich także w leśnictwie, pracach melioracyjnych lub na terenach przemysłowych [2].

Kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA) i 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D) są preparatami powszechnie stosowanymi w rolnictwie jako środki selektywnie zwalczające chwasty dwuliścienne. Dostępne preparaty zawierają kwasy MCPA i 2,4-D w postaci soli lub estrów. [3]. Pomimo że oferowane środki są wciąż udoskonalane, na przełomie 20 lat nie udało się wyprodukować herbicydu o całkowicie nowym mechanizmie działania. Podjęto zatem próby modyfikacji struktury chemicznej środków chwastobójczych, w wyniku czego otrzymano herbicydowe ciecze jonowe charakteryzujące się zwiększoną skutecznością działania oraz obniżonym negatywnym wpływem na środowisko [4].Podwyższona efektywność herbicydowych cieczy jonowych pozwala na zmniejszenie dawki substancji czynnej w przeliczeniu na hektar, co skutkuje mniejszym obciążeniem środowiska naturalnego. Poprzez dobór odpowiednich kationów i anionów możliwe jest otrzymanie związku o pożądanych właściwościach fizykochemicznych oraz biologicznych [5]. Ciecze jonowe są również bezpieczniejsze pod względem dawkowania, transportu i przechowywania [6]. Hydrofilowość herbicydowych cieczy jonowych jest zależna od długości podstawnika alkilowego w kationie, a zmiana jego długości pozwala zniwelować ich przemieszczanie się w glebie. Herbicydowe ciecze jonowe posiadają niemierzalną

prężność par, w związku z tym ograniczone jest ich przemieszczanie się na sąsiednie uprawy w porównaniu do lotnych form środków chwastobójczych [6].

W toku badań przeprowadzono syntezęnowych herbicydowych cieczy jonowych. W tym celu opracowano efektywne metody prowadzenia reakcji czwartorzędowania 1-metylo-4-piperydynolu 1-bromoalkanamii reakcji wymiany anionu na herbicydowy. Otrzymano wysoce lepkie ciecze z sumaryczną wydajnością przekraczającą 90%. Dla soli z długim podstawnikiem alkilowym oznaczono dodatkowo czystość metodą miareczkowania dwufazowego zgodnie z normą PN-EN ISO 2871-2:2010, a uzyskane wyniki przekraczały 95%. Ponadto zauważono, że lepkość produktów zauważalnie wzrasta w miarę wzrostu długości podstawnika alkilowego w strukturze kationu.

Tabela 2. Charakterystyka otrzymanych cieczy jonowych z anionem MCPA.

Oznaczenie cieczy jonowej[a]	Wydajność [%]	Czystość [%]	Postać (w 20 °C)
[C_6C_1Pypol][MCPA]	93	-	ciecz o wysokiej lepkości
[C_8C_1Pypol][MCPA]	92	-	ciecz o wysokiej lepkości
[$C_{10}C_1$Pypol][MCPA]	95	98	ciecz o wysokiej lepkości
[$C_{12}C_1$Pypol][MCPA]	94	99	ciecz o wysokiej lepkości
[$C_{14}C_1$Pypol][MCPA]	94	97	ciecz o wysokiej lepkości
[$C_{16}C_1$Pypol][MCPA]	94	96	ciecz o wysokiej lepkości

[a]C_xC_1Pypol – kation 1-alkilo-1-metylo-4-piperydynoliowy, w którym „x" oznacza liczbę atomów węgla w podstawniku alkilowym,MCPA–anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy

Wykonano również analizę rozpuszczalności otrzymanych związków w wodzie jak i popularnych rozpuszczalnikach organicznych o zróżnicowanej polarności. Ciecze jonowe z anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym bardzo dobrze rozpuszczają się w wodzie, metanolu i izopropanolu. Natomiast, w DMSO i acetonie rozpuszczalność maleje wraz z wydłużaniem się łańcucha alkilowego. W acetonitrylu związki o długości łańcucha od 10 do 14 atomów węgla są nierozpuszczalne, natomiast wszystkie otrzymane ciecze jonowe z anionem MCPA są całkowicie nierozpuszczalne w chloroformie oraz niepolarnym heksanie.

Tabela 3. Rozpuszczalność otrzymanych soli z anionem MCPA.

Oznaczenie cieczy jonowej[a]	woda	metanol	DMSO	acetonitryl	aceton	izopropanol	octan etylu	chloroform	toluen	heksan
[C_6C_1Pypol] [MCPA]	+[b]	+	+	+/-	+	+	-	-	-	-
[C_8C_1Pypol] [MCPA]	+	+	+	-	+	+	+/-	-	+/-	-
[$C_{10}C_1$Pypol] [MCPA]	+	+	+	-	+	+	+/-	-	+/-	-
[$C_{12}C_1$Pypol] [MCPA]	+	+	+	-	+	+	-	-	+/-	-
[$C_{14}C_1$Pypol] [MCPA]	+	+	+/-	-	+/-	+	-	-	+/-	-
[$C_{16}C_1$Pypol] [MCPA]	+	+	+/-	+/-	+/-	+	-	-	+/-	-

[a] patrz Tabela 1, [b] + – rozpuszczalność >100 g/L, +/- – rozpuszczalność 100÷33 g/L, - – rozpuszczalność <33 g/L

Aktywność herbicydową otrzymanych cieczy jonowych sprawdzono dla trzech gatunków chwastów: chabra bławatka (*Centaureacyanus* L.), komosy białej (*Chenopodium album* L.) i rzepaku ozimego (*Brassicanapus* L.). Ciecze jonowe rozpuszczono w wodzie w stosunku molowym 1:1 w dawce 400 g herbicydu (MCPA) w przeliczeniu na hektar. W badaniu jako środek porównawczy zastosowano dwa herbicydy dostępne w handlu:Chwastox Extra 300 SL i Chwastox AS 600 EC. Analizę przeprowadzono w ściśle kontrolowanych warunkach według uprzednio opisanej metodyki [7].

Najlepsząaktywność herbicydową wykazały związki amfifilowe o długich łańcuchach alkilowych zwierających 12, 14 i 16 atomów węgla. Największy wzrost skuteczności działania obserwuje się w działaniu soli MCPA wobec rzepaku ozimego, gdzie w przypadku zastosowania roztworu 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 1-metylo-1-tetradecylo-4-piperydinoliowegozaobserwowano redukcję świeżej masy na poziomie 57%, natomiast przy użyciu preparatu handlowego Chwastox Extra 300 SL efektywność wyniosła tylko 22%. Uzyskane wyniki ukazują wysoką skuteczność działania otrzymanych herbicydowych cieczy jonowych oraz podkreślają ich wysoki potencjał aplikacyjny.

Literatura:

[1] A.H. Cobb, J.P.H. Reade (2010) *Herbicides and plant physiology*, Wiley-Blackwell, Oxford

[2] T. Praczyk, G. Skrzypczak (2010) *Herbicydy*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne

[3] M. Stasiewicz (2010) *Wydzielanie barwników spożywczych ze ścieków za pomocą ekstrakcji hydrofobowymi cieczami jonowymi*, Przemysł Chemiczny 89(11):1516-1519

[4] J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T.Praczyk (2011) *Ionicliquids with herbicidalanions*, Tetrahedron 67(26):4838-4844

[5] R. Kordala-Markiewicz, H. Rodak, B. Markiewicz, F. Walkiewicz, A.Sznajdrowska, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk, J. Pernak (2014) *Phenoxy herbicidal ammonium ionic liquids*, Tetrahedron 70(32):4784-4789

[6] D. Janiszewska, A. Syguda, J. Pernak (2010) *Ciechowskie ciecze jonowe*, Przemysł Chemiczny 89(11):1441-1445

[7] J. Pernak, M. Niemczak, K. Materna, K. Żelechowski, K. Marcinkowska, T. Praczyk (2016) *Synthesis, properties and evaluation of biological activity of herbicidal ionic liquids with 4-(4-chloro-2-methylphenoxy)butanoate anion*, RSC Advances 6(9):7330-7338

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

ANALIZA REOLOGICZNA WARSTW POWIERZCHNIOWYCH MLEKA KOBIECEGO

Joanna Kmiecik-Palczewska[1]*, Olga Barbarska[2,3,4], Sylwia Różańska[1], Aleksandra Wesołowska[4]

[1] Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań
[2] I Katedra i Klinika Położnictwa i Ginekologii, I Wydział Lekarski, Warszawski Uniwersytet Medyczny, Warszawa
[3] Zakład Biologii Medycznej, Wydział Nauki o Zdrowiu, Warszawski Uniwersytet Medyczny, Warszawa
[4] Pracownia Badań nad Mlekiem Kobiecym i Laktacją, Klinika Neonatologii, Wydział Nauki o Zdrowiu, Warszawski Uniwersytet Medyczny, Warszawa
** e-mail: joanna.j.kmiecik@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: W celu osiągnięcia optymalnego wzrostu, rozwoju i zdrowia niemowlęta powinny być karmione wyłącznie piersią do 6 miesiąca życia. Mleko kobiece jest ”wyjątkowym” płynem, którego właściwości reologiczne warstw powierzchniowych nie zostały do tej pory zbadane. Niniejsza praca poświęcona jest analizie reologicznej warstw powierzchniowych gaz – mleko kobiece. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że mleko kobiece które jest płynem newtonowskim posiada na powierzchni międzyfazowej właściwości sprężystolepkie.

Zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) niemowlęta powinny być karmione wyłącznie piersią przez pierwsze sześć miesięcy życia w celu osiągnięcia optymalnego wzrostu, rozwoju i zdrowia [1]. Karmienie piersią jest najlepszym sposobem dostarczenia pożywienia dla niemowląt w związku z czym stanowi „złoty standard”. Z tego powodu mleko kobiece jest bardzo cennym medium, a naukowcy chętnie podejmują liczne próby analizy tego ”wyjątkowego” płynu.

Adsorbujące się na granicy faz gaz – ciecz substancje takie jak surfaktanty, białka czy biopolimery mogą być przyczyną różnic właściwości reologicznych warstw powierzchniowych napojów spożywczych w stosunku do właściwości reologicznych głębszych warstw tego typu płynów. Przypuszcza się, że ich stężenie może być znacznie większe w warstwach powierzchniowych, aniżeli w głębi płynu [2,3]. Wyniki pomiarów właściwości reologicznych warstw powierzchniowych mogą wskazywać na możliwość występowania oddziaływań między składnikami badanego płynu oraz pozwalają uzyskać informacje dotyczące kinetyki formowania się warstwy adsorpcyjnej [4,5].

W literaturze można znaleźć informacje dotyczące właściwości reologicznych warstw powierzchniowych białek wchodzących w skład mleka krowiego [6,7], bark jest natomiast jakichkolwiek informacji dotyczących właściwości reologicznych warstw powierzchniowych mleka kobiecego. Z tego powodu autorzy podjęli próbę zbadania właściwości reologicznych powierzchni mleka kobiecego.

Pomiary właściwości reologicznych warstw powierzchniowych mleka kobiecego przeprowadzone zostały z wykorzystaniem reometru rotacyjnego Physica MCR 501 Anton Paar (Graz, Austria), przy użyciu przystawki Interfacial Rheology System (IRS) o średnicy 68,243 mm z zaostrzoną krawędzią podwójnego stożka, o kącie nachylenia α=4,997°, głębokości penetracji 2,214 mm i ścięciu 46 μm. Pomiary prowadzone były w temperaturze 37 °C. Do pomiaru lepkości dynamicznej wykorzystano klasyczny układ współosiowych cylindrów, typ CC27 w zakresie szybkości ścinania od 1 do 100 s^{-1}. Analiza składu mleka kobiecego wykonana była za pomocą analizatora składu mleka kobiecego MIRIS HMA (Human Milk Analyzer).

W badaniu wykorzystano próbki świeżego mleka od 3 kobiet, których dzieci miały 5 miesięcy. W związku z dużą zmiennością składu w ciągu doby, próbki pobierano zgodnie z przyjętymi założeniami

dobowej zbiórki mleka kobiecego – na jedną próbkę o objętości minimum 130 mL, składało się 5 równo objętościowych pobrań mleka, z uwzględnieniem jednego pobrania nocnego. Próbki były pobieranie przez 24 h i do czasu analizy przechowywane w lodówce zgodnie z zasadami przechowywania mleka kobiecego [8]. W ciągu maksymalnie 12 h od ostatniego pobrania próbki zostały poddane analizie reologicznej.

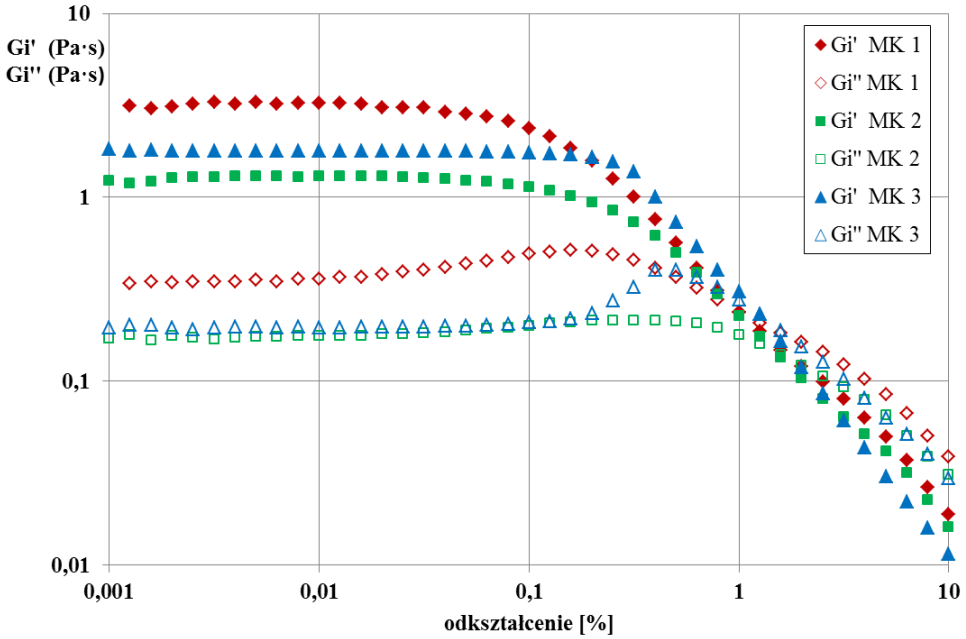
Wartość odżywcza próbek została przedstawiona w Tabeli 1. Lepkość dynamiczna analizowanych mlek kobiecych była zbliżona i wynosiła 0,00135 Pa·s.

Tabela 1. Podstawowy skład mleka kobiecego.

	Mleko kobiece 1 (MK1)	Mleko kobiece 2 (MK2)	Mleko kobiece 3 (MK3)
Tłuszcz (g/100 mL)	3,6	5,6	2,1
Białko całkowite (g/100 mL)	1,1	0,8	1
Białko odżywcze (g/100 mL)	0,9	0,6	0,8
Węglowodany (g/100 mL)	7	7,1	6,9
Sucha masa (g/100 mL)	11,8	13,8	10,2
Wartość energetyczna (kcal/100 mL)	66	84	51

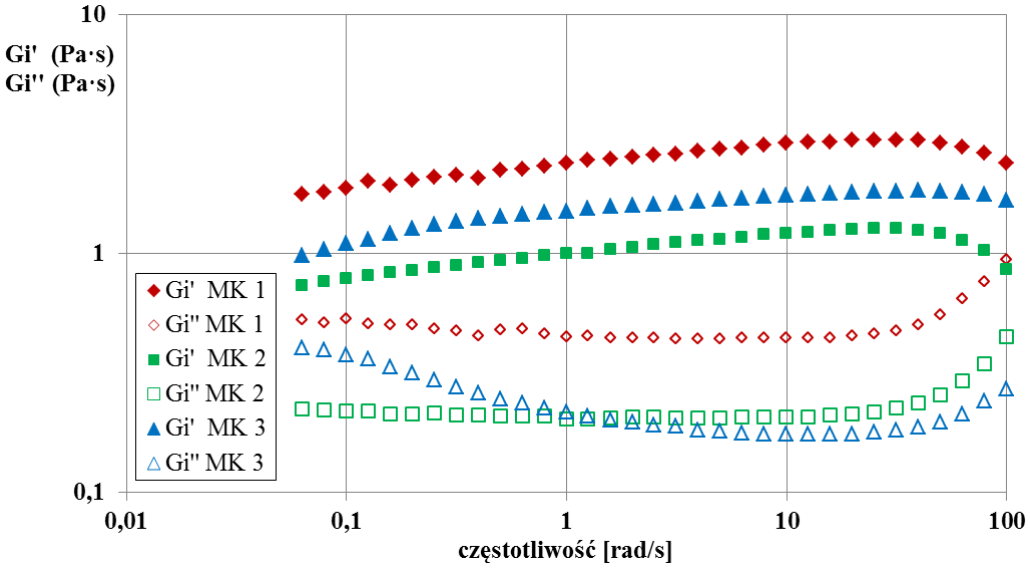
Na Rys. 1 przedstawiono wyniki pomiaru międzyfazowego modułu zachowawczego G_i' i międzyfazowego modułu stratności G_i'' w funkcji amplitudy odkształcenia (częstość oscylacji wynosiła 6,28 rad/s). W przypadku próbek mleka kobiecego wraz z końcem zakresu lepkosprężystości liniowej wartości modułów G_i' zaczynają maleć, natomiast moduły G_i'' najpierw wzrastają, po czym maleją (jest to tak zwany chwilowy przerost wartości modułu G_i''). Zgodnie z podziałem zaproponowanym przez Sim'a i współpracowników [9] przebieg zależności modułów G_i' i G_i'' w funkcji γ_0 dla mleka kobiecego zaliczany jest do typu 3. Występowanie chwilowego przerostu wartości modułu G_i'' jest wynikiem występowania pewnej równowagi między formowaniem się i rozpadem węzłów między składnikami warstwy powierzchniowej, przy czym szybkość ich rozpadu jest większa od szybkości formowania.

Mleko kobiece charakteryzują się złożoną strukturą warstwy powierzchniowej. Niestety badania reologiczne są niewystarczające, aby odpowiedzieć na pytanie jakie oddziaływania są odpowiedzialne za powstanie warstwy powierzchniowej płynu.



Rysunek 1. Zależność modułów G_i' i G_i'' funkcji amplitudy odkształcenia (ω = 6,28 rad/s).

Na Rys. 2 przedstawione zostały spektra mechaniczne (zależność modułu G_i' i G_i'' w funkcji częstości oscylacji) dla użytych w badaniach próbek mleka kobiecego (wartość amplitudy odkształcenia 0,05%). Zasadniczo w zakresie częstości oscylacji, w których przeprowadzono pomiary, wartości modułu G_i' są większe od modułu G_i''. Świadczy to o przewadze cech sprężystych warstwy powierzchniowej nad lepkimi.



Rysunek 2. Spektra mechaniczne dla próbek mleka kobiecego(γ_0 = 0,05).

Podsumowując, właściwości reologiczne warstw powierzchniowych użytych w badaniach mlek kobiecych różnią się drastycznie od właściwości reologicznych ich głębszych warstw. Mleka kobiece są płynami newtonowskimi o lepkości nieznacznie większej od lepkości czystej wody. Jednak przy granicy faz powstaje warstwa powierzchniowa o właściwościach lepkosprężytych. Przedstawione wyniki stanowią podstawę do dalszych badań w celu ustalenia związku pomiędzy reologią warstw powierzchniowych, a odczuciami organoleptycznymi i procesem trawienia mleka kobiecego.

Literatura:

[1] World Health Organization (2003) *UNICEF Global strategy for infant and young child feeding*
[2] L. Broniarz-Press, J. Różański, J. Kmiecik (2015) *Reologia warstw powierzchniowych – zastosowanie, metody pomiaru, przykładowe wyniki*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna 54(6):306-307
[3] J. Krägel, S.R. Derkatch (2010) *Interfacial shear rheology*, Current Opinion in Colloid & Interface Science 15:246-255
[4] L. Broniarz-Press, J. Różański, S. Różańska, J. Kmiecik (2014). *Właściwości reologiczne warstwy powierzchniowej cieczy wybranych piw komercyjnych*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość. 4(95):43-52
[5] H.Y. Çelebioğlu, J. Kmiecik-Palczewska, S. Lee, I.S. Chronakis (2017). *Interfacial shear rheology of β-lactoglobulin – bovine submaxillary mucin layers adsorbed at air/water interface*, International Journal of Biological Macromolecules, International Journal of Biological Macromolecules 102:857-867
[6] E. Dickinson (2001) *Milk protein interfacial layers and the relationship to emulsion stability and rheology*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 20:197-210
[7] R.H. Ipsen, J. Otte (2004) *The relation between protein structure, interfacial rheology and foam formation for various milk proteins*, Annual Transactions Of The Nordic Rheology Society 12
[8] M. Nehring-Gugulska, K. Osuch (2012) Odciąganie i przechowywanie mleka kobiece-go, [w:] Karmienie piersią w teorii i praktyce, M. Nehring-Gugulska, M. Żukowska-Rubik, A. Pietkiewicz (red.) Kraków
[9] H.G. Sim, K.H. Ahn, S.J. Lee (2003) *Large amplitude oscillatory shear behavior of complex fluids investigated by a network model: a guideline for classification*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 112:237-250

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

BIODEGRADACJA WYBRANYCH BISFENOLI Z UDZIAŁEM WODY RZECZNEJ, MORSKIEJ I OSADU CZYNNEGO JAKO *INOCULUM*

Robert Frankowski*, Marta Kopeć, Jan Pieczak, Agnieszka Zgoła-Grześkowiak

[1] *Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
** e-mail: robert.z.frankowski@doctorate.put.poznan.pl*

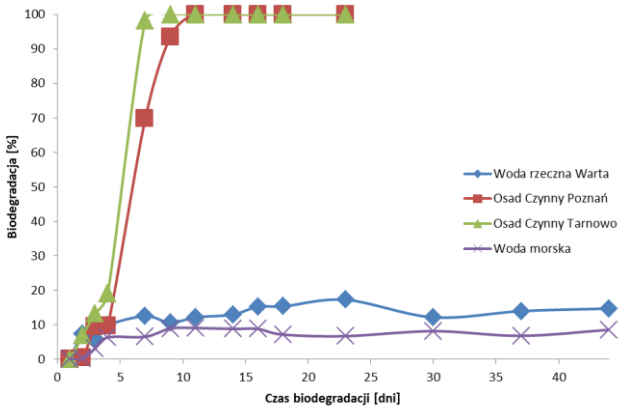
Abstrakt: Bisfenol A (BPA) jest powszechnie stosowany jako substrat w produkcji poliwęglanów i żywic epoksydowych, jednak udowodniono, że stanowi on zagrożenie dla środowiska naturalnego, zwłaszcza wodnego, jak i dla człowieka poprzez swoje działanie endokrynne. Od tamtej pory trwają działania mające na celu zastąpienie go w produkcji. Jako zamienniki stosuje się między innymi bisfenol F (BPF) oraz bisfenol S (BPS). Zbadano ich biodegradację w środowisku wody rzecznej, morskiej i z użyciem osadu czynnego z 2 oczyszczalni ścieków. Najlepiej, bo aż w 3 z 4 środowisk, procesowi biodegradacji uległ BPF, zaraz za nim uplasował się BPA. W przypadku układów, w których uzyskano 100% biodegradację pierwotną wspomnianych związków, BPA cechował się najkrótszym czasem degradacji. Bisfenol S w żadnej próbce nie osiągnął całkowitej degradacji pierwotnej i znacząco odbiegał od pozostałych związków. Skłania to do poddania w wątpliwość, czy jest on dobrym zamiennikiem BPA.

Bisfenole to związki złożone z dwóch pierścieni fenolowych, które zazwyczaj połączone są ze sobą atomem węgla. Wyjątek stanowi bisfenol S, gdzie atomem łączącym jest atom siarki. Najbardziej popularnym i rozpowszechnionym z nich jest bisfenol A (BPA) [1]. Roczna produkcja BPA wynosi w przybliżeniu 4,85 miliona ton i jest on najczęściej używany (około 90% światowej produkcji) do produkcji żywic epoksydowych oraz poliwęglanów [2]. Występuje on w wielu artykułach codziennego użytku, takich jak płyty CD/DVD, farby, opakowania na żywność czy papier termiczny powszechnie używany w paragonach w kasach fiskalnych [3]. BPA właściwie nie występuje naturalnie w środowisku, można więc przyjąć, że zanieczyszczenie nim spowodowane jest w całości antropogeniczne, powstałe podczas produkcji poliwęglanów, użytkowania oraz utylizacji produktów zawierających ten związek [4].
Badania dowiodły, że BPA wpływa na układ hormonalny (zarówno ludzki jak i zwierzęcy), czyli jest związkiem endokrynnie czynnym. Tego typu związki mogą zmieniać funkcje układu hormonalnego i powodować działania niepożądane w organizmie [5]. Wiele badań wskazuje zależność między zwiększonym poziomem BPA, a licznymi chorobami, takimi jak otyłość, cukrzyca, choroby układu krążenia, rak piersi, bezpłodność [6,7]. Nerki jednak szybko usuwają BPA z organizmu dzięki hydrofilowym właściwościom metabolitów, które trafiają do krwi [8].
Jednak wraz z narastaniem obaw o jego wpływ na organizmy żywe producenci rezygnują ze stosowania BPA na rzecz bisfenolu F (BPF) i bisfenolu S (BPS). Różnią się one od BPA połączeniem między grupami fenylowymi. Zamienniki te stosuje się by chronić środowisko oraz ludzi przed szkodliwym działaniem BPA, jednak badania wskazują, że zarówno BPF jak i BPS mogą mieć zbliżone endokrynne działanie do BPA [2,9]. BPS dodatkowo jest najtrudniej biodegradowalny spośród tych substancji, co może prowadzić do skumulowania go w środowisku naturalnym, przez co zagrożenie z nim związane może być jeszcze większe, zwłaszcza dla przyszłych pokoleń [10].
Biodegradację bisfenoli przeprowadzono z wykorzystaniem *inoculum*, którym była woda rzeczna pobrana z rzeki Warty w Poznaniu, woda morska oraz osad czynny z oczyszczalni ścieków w Tarnowie Podgórnym i w Poznaniu. W czasie trwania testów biodegradacji utrzymywano stałą temperaturę 30ºC.

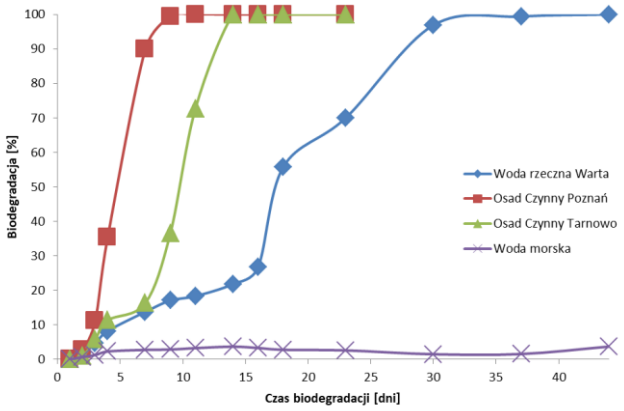
W wybranych dniach pobierano próbki do analizy. Eksperyment trwał 44 dni, o ile biodegradacja pierwotna nie zakończyła się wcześniej.

Analiza próbek przeprowadzona była z użyciem wysokosprawnego chromatografu cieczowego (UltiMate 3000 firmy Dionex) sprzężonego z tandemowym spektrometrem mas (API 4000 QTRAP firmy Applied Biosystems/MSD Sciex). Spektrometr wyposażony był w źródło jonizacji typu elektrospray - TurboIonSpray (ESI).

BPA w obecności osadu czynnego z obu oczyszczalni ścieków uległ całkowitej biodegradacji pierwotnej w ciągu 11 dni. Warunki mikrobiologiczne wody z rzeki Warty nie zapewniły odpowiedniego środowiska do degradacji BPA, w związku z czym poziom tego związku zmniejszył się jedynie o około 17%. W przypadku środowiska wody morskiej poziom biodegradacji nie osiągnął nawet 10% (Rys. 1). BPF uległ biodegradacji w większym stopniu, mimo że próbki na osadzie czynnym z Poznania i Tarnowa osiągnęły zerowy poziom BPF w czasie nieznacznie dłuższym niż BPA (14 dni). Jednakże woda z Warty w ostatnim dniu pomiarów zdołała całkowicie rozłożyć BPF. Woda morska po raz kolejny nie zdała egzaminu uzyskując wynik na poziomie jedynie 3,7% (Rys. 2).

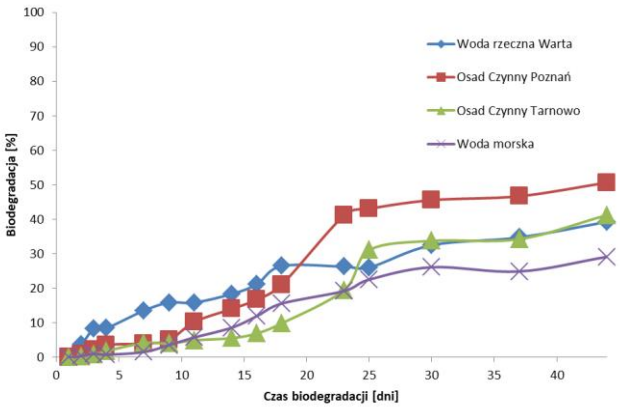


Rysunek 1. Biodegradacji bisfenolu A w zależności od użytego *inoculum*



Rysunek 2. Biodegradacji bisfenolu F w zależności od użytego *inoculum*

Najsłabiej degradowalnym ze wszystkich związków okazał się BPS, który nie został w całości zdegradowany w żadnej próbce. Najlepszy wynik uzyskano z zastosowaniem osadu czynnego z Poznania (50,7%), zaraz za nim uplasował się osad z Tarnowa oraz woda rzeczna z wartościami kolejno 41,3% oraz 39,3%. Najniższą biodegradację uzyskano dla wody morskiej 29,2% (Rys. 3).



Rysunek 3. Biodegradacji bisfenolu S w zależności od użytego *inoculum*

Uzyskane rezultaty korespondują z dotychczas przestawionymi w literaturze przedmiotu, gdzie biodegradacja bisfenolu A i F przebiega w podobnym tempie. Niewiele jest publikacji, które wykazałyby,

że jeden z nich jest skuteczniej usuwany ze środowiska [10,11,13]. Bisfenol S natomiast w większości publikacji jest najgorzej degradowalny z powyższej trójki związków, a jego stopnień biodegradacji jest nawet kilkukrotnie mniejszy od BPA i BPF [10,11,14,15]. Dłuższy proces biodegradacji BPS w naturalnym środowisku może być katastrofalny w skutkach, jeśli weźmiemy pod uwagę porównywalny potencjał endokrynny do BPA [12]. Nim zamienniki całkowicie zastąpią BPA wymagany jest jeszcze szereg badań nad ich właściwościami oraz potencjalnymi skutkami ich zastosowania.

Badania zostały zrealizowane przy finansowym wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, projekt badawczy 03/31/DSPB/0341.

Literatura:

[1] D.G. Skledar, L.P. Mašič (2016) *Bisphenol A and its analogs: Do their metabolites have endocrine activity?*, Environmental Toxicology and Pharmacology 47:182–199
[2] S. Eladak, T. Grisin, D. Moison, M.J. Guerquin, T. N'Tumba-Byn, S. Pozzi-Gaudin, A. Benachi, G. Livera, V. Rouiller-Fabre, R. Habert (2015) *A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound*, Fertility and Sterility 103(1):11-21
[3] C.A. Staples, P.B. Dorn, G.M. Klecka, S.T. O'Block, L.R. Harris (1998) *A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A*, Chemosphere 36:2149–2173
[4] V. Serini (2001) *Polycarbonates*. w: E.S. Wilks, *Industrial Polymers Handbook*, WILEY-VCH, Weinheim, Germany
[5] J.G. Vos, E. Dybing, H.A. Greim, O. Landefoged, C. Lambre, J.V. Tarazona (2000) *Health effects of endocrine-disrupting chemicals on wildlife, with special reference to the European situation*, Critical Reviews in Toxicology 30:71-133
[6] R. Rezg, S. El-Fazaa, N. Gharbi, B. Mornagui (2014) *Bisphenol A and human chronic diseases: current evidences, possible mechanisms, and future perspectives*, Environment International 64:83–90
[7] J.R. Rochester (2013) *Bisphenol A and human health: a review of the literature*, Reproductive Toxicology 42:132– 155
[8] W. Volkel, T. Colnot, G.A. Csanady, J.G. Filser, W. Dekant (2002) *Metabolism and kinetics of bisphenol A in humans at low doses following oral administration*, Chemical Research in Toxicology 15:1281–1287
[9] R. Kuruto-Niwa, R. Nozawa, T. Miyakoshi, T. Shiozawa, Y. Terao (2005) *Estrogenic activity of alkylphenols, bisphenol S, and their chlorinated derivatives using a GFP expression system*, Environmental Toxicology and Pharmacology 19:121–130
[10] E. Danzl, K. Sei, S. Soda, M. Ike, M. Fujita (2009) *Biodegradation of Bisphenol A, Bisphenol F and Bisphenol S in Seawater*, International Journal of Environmental Research and Public Health 6:1472-1484
[11] J. Zdarta, K. Antecka, R. Frankowski, A. Zgoła-Grześkowiak, H. Ehrlich, T. Jesionowski (2018) *The effect of operational parameters on the biodegradation of bisphenols by Trametes versicolor laccase immobilized on Hippospongia communis spongin scaffolds*, Science of the Total Environment 615:784–795
[12] T. Žalmanová, K. Hošková, J. Nevoral, Š. Prokešová, K. Zámostná, T. Kott, J. Petr (2016) *Bisphenol S instead of bisphenol A: a story of reproductive disruption by regretable substitution – a review*, Czech Journal of Animal Science 61 (10):433–449
[13] C. Nicolucci, S. Rossi, C. Menale, T. Godjevargova, Y. Ivanov, M. Bianco, L. Mita, U. Bencivenga, D.G. Mita, N. Diano (2011) *Biodegradation of bisphenols with immobilized laccase or tyrosinase on polyacrylonitrile beads*, Biodegradation 22:673–683
[14] K. Katayama-Hirayama, S. Arai, T. Kobayashi, H. Matsuda, Z. Luo, M. Tachibana, H. Kaneko, T. Akitsu, K. Hirayama (2009) *Removal of bisphenols by slow sand filtration*, Water Science and Technology: Water Supply 9(3):263-268
[15] M. Ike, M.Y. Chen, E. Danzl, K. Sei and M. Fujita (2006) *Biodegradation of a variety of bisphenols under aerobic and anaerobic conditions*, Water Science & Technology 53(6):153–159

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

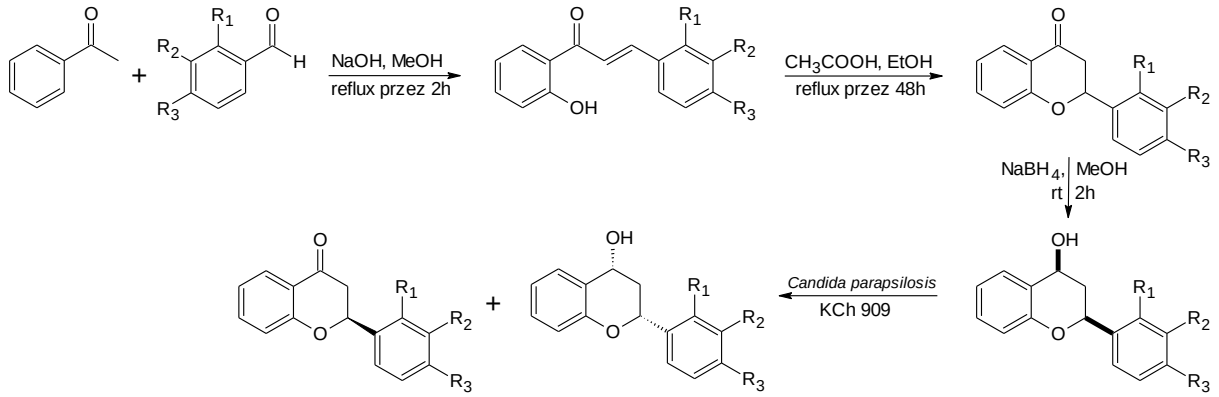
ENANCJOSELEKTYWNE MIKROBIOLOGICZNE UTLENIANIE POCHODNYCH *CIS*-FLAWAN-4-OLU

Ewa Kozłowska*, Emilia Gil, Monika Dymarska, Edyta Kostrzewa-Susłow, Mateusz Łużny, Tomasz Janeczko

Katedra Chemii, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, C.K. Norwida 25, 50-375 Wrocław
**e-mail: e.a.kozlowska@gmail.com*

Abstrakt: Po raz pierwszy przeprowadzono biotransformacje metoksylowych pochodnych cis-flawanolu z zastosowaniem żywych biokatalizatorów. W wyniku enancjoselektywnego utlenienia uzyskano z wysokim nadmiarem enancjomerycznym (2S)-flawanon, (2S)-2'-metoksyflawanon, (2S)-3'-metoksyflawanon oraz (2S)-4'-metoksyflawanon (Rys. 1). Produkty scharakteryzowano na podstawie analizy spektroskopowej oraz na podstawie porównania
z wzorcami chemicznymi. Szczep *Candida parapsilosis* KCh 909 szybko i enancjoselektywnie utleniał metoksylowe pochodne *cis*-flawanolu. Efektywną deracemizację mieszanin racemicznych (±)-flawanolu, (±)-3'-metoksyflawanolu oraz (±)-4'-metoksyflawanolu zaobserwowano już po 2 godzinie biotransformacji.

Związki flawonoidowe są syntetyzowane z fenyloalaniny i powszechnie rozpowszechnione w świecie roślin [1,2]. Występują one naturalnie w owocach, warzywach, nasionach oraz w produktach uzyskanych z roślin, z tego względu są integralną częścią ludzkiej diety. Udowodniono, że flawonoidy są bezpieczne dla organizmu człowieka, a ich szacowane dzienne spożycie wynosi 1 g [2-4]. Związki flawonoidowe mogą chronić organizm człowieka przed chorobami układu krążenia [5,6]. Antyoksydacyjne właściwości flawonoidów przejawiają się również w zdolności tych związków do unieczynniania już wytworzonych wolnych rodników tlenowych oraz chelatowaniu jonów metali ciężkich [7,8].



a) R1 –H; R2 –H; R3 –H
b) R1 –OCH3; R2 –H; R3 –H
c) R1 –H; R2 –OCH3; R3 –H
d) R1 –H; R2 –H; R3 –OCH3

Rysunek 1. Schemat syntezy produktów oraz przekształceń mikrobiologicznych pochodnych flawan-4-olu.

Celem pracy było przeprowadzenie enancjoselektywnego utlenienia metoksylowych pochodnych *cis*-flawan-4-olu oraz sprawdzenie, czy lokalizacja podstawnika wpływa na przebieg reakcji utleniania enancjomerów flawanoli. Transformacje mikrobiologiczne były prowadzone z zastosowaniem szczepu

Candida parapsilosis KCh 909. W wyniku przeprowadzonych biotransformacji otrzymano oczekiwane produkty: (2*S*)-flawan-4-on, oraz jego 2'-, 3'- oraz 4'-metoksylowe pochodne. *Candida parapsilosis* KCh 909 okazał się uniwersalnym katalizatorem, skutecznie utleniającym flawanole z podstawnikami w różnych pozycjach pierścienia B szkieletu flawanolu. Efektywną deracemizację (±)-flawanolu, (±)-3'-metoksyflawanolu oraz (±)-4'-metoksyflawanolu zaobserwowano już po 2 godzinach biotransformacji, utlenienie (±)-2'-metoksyflawanolu zaszło po 3 dobie. Uzyskane (2*S*)-flawanony oraz chalkony zostały w pełni scharakteryzowane metodami spektroskopowymi.

Literatura:

[1] S. Das, J.P.N. Rosazza (2006) *Microbial and enzymatic transformations of flavonoids*, Journal of Natural Products 69:499-508
[2] N.C. Cook, S. Samman (1996) *Flavonoids – chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources*, The Journal of Nutritional Biochemistry 7:66-76.
[3] B.H. Havsteen (2002) *The biochemistry and medical significance of the flavonoids*, Pharmacology & Therapeutics 96:67-202.
[4] P.C.H. Hollman, M.B. Katan (1999) *Dietary flavonoids: Intake, health effects and bioavailability*, Food Chemistry and Toxicology 37:937-942.
[5] V. Bettini, A. Fraccaro, F. Legrenzi (1978) *Effect of a flavonoid (4-methylesculetol) on the response of isolated calf hepatic arteries to angiotensin II*, Bollettino della Società italiana di biologia sperimentale, 53:938-941
[6] J.M. Hodgson, I.B. Puddey, V. Burke, L.J. Beilin, N. Jordan (1999) *Effects on blood pressure of drinking green and black tea*, Journal of Hypertension 17:457-463
[7] H. Chun, Y. Ohnishi, K. Shindo, N. Misawa, K. Furukawa, S. Horinouchi (2003) *Biotransformation of flavone and flavanone by Streptomyces lividans cells carrying shuffled biphenyl dioxygenase genes*, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 21:113-121
[8] D. Di Majo, M. Giammanco, M. La Guardia E. Tripoli, S. Giammanco, E. Finotti (2005) *Flavanones in citrus fruit: Structure–antioxidant activity relationships*, Food Research International 38:1161-1166

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

ANALIZA PORÓWNAWCZA WYBRANYCH RAMNOKONIUGATÓW NA POZIOMIE STRUKTURALNYM

Łukasz Ławniczak[1*], Grzegorz Framski[2], Marta Woźniak-Karczewska[1], Mateusz Sydow[1]

[1] *Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965, Poznań*
[2] *Instytut Chemii Bioorganicznej, Polska Akademia Nauk, Z. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań*
[*]*e-mail: lukasz.lawniczak@put.poznan.pl*

Abstrakt: Glikokoniugaty na bazie ramnozy zyskały dużą popularność. Najlepiej poznaną grupę ramnokoniugatów stanowią ramnolipidy, będące pochodnymi ramnozy oraz kwasów *β*-hydroksyalkanowych. Ramnolipidy wykazują aktywność powierzchniową, cechują się biodegradowalnością, wykazują właściwości antybakteryjne i mogą być wytwarzane z surowców odnawialnych. Jednak możliwość ich stosowania na skalę przemysłową ograniczają wysokie koszty produkcji i oczyszczania. Inną interesującą grupę ramnokoniugatów stanowią ramnozydy zawierające ugrupowanie alkilowe. Związki te znalazły zastosowanie w przemyśle dermatologicznym jako środki przeciwzapalne, środki przeciw starzeniu się oraz środki łagodzące reakcje alergiczne. Ramnozydy to związki pochodzenia naturalnego, jednak istnieją chemiczne metody ich syntezy. Celem niniejszych badań była analiza porównawcza czterech podstawowych grup ramnolipidów oraz szeregu homologicznego ramnozydów pod względem różnic na poziomie strukturalnym.

Związki chemiczne będące pochodnymi sacharydów (nazywane zbiorczo glikokoniugatami – ang. *glycoconjugate*) wykazują szereg interesujących właściwości. Wynika to bezpośrednio z ich aktywności biologicznej oraz faktu, że uczestniczą w wielu procesach istotnych na poziomie komórkowym. Z uwagi na obecność hydrofilowego regionu (część cukrowa) oraz lipofilowego „ogona" (część aglikonowa), związki te wykazują właściwości powierzchniowo-czynne oraz tendencję do formowania miceli i mikroogregatów. Obecnie dużą popularność zyskały glikokoniugaty na bazie ramnozy. Ramnoza ((3R,4R,5R,6S)-6-metylotetrahydro-2H-pirano-2,3,4,5-tetraol) należy do deoksycukrów i jest przedstawicielem L-monosacharydów.

Najlepiej poznaną grupę ramnokoniugatów stanowią ramnolipidy, będące pochodnymi ramnozy oraz kwasów 3-hydroksyalkanoilo-3-hydroksyalkanowych [1]. Ramnolipidy są anionowymi biosurfaktantami, które wykazują aktywność powierzchniową zbliżoną do swych syntetycznych odpowiedników [2]. Ponadto, cechują się biodegradowalnością, wykazują właściwości antybakteryjne i mogą być wytwarzane z surowców odnawialnych poprzez biokonwersję odpadów [3]. Istnieje jednak szereg negatywnych czynników, które znacząco ograniczają możliwość stosowania ramnolipidów na skalę przemysłową, z których najważniejszą barierą są wysokie koszty produkcji i oczyszczania [4]. Równie istotnym problemem jest fakt, że ramnolipidy otrzymane w procesie biokonwersji występują zawsze w formie mieszaniny różnych homologów, przez co wypadkowe właściwości produktu mogą znacząco się różnić [5].

Inną, równie interesującą grupę ramnokoniugatów stanowią ramnozydy w których podstawniki alkilowe występują w roli aglikonu (ugrupowania niecukrowego). Znane są doniesienia o ramnozydach z podstawnikami alkilowymi, które znalazły zastosowanie w przemyśle dermatologicznym jako środki przeciwzapalne, środki przeciw starzeniu się oraz środki łagodzące reakcje alergiczne. Związki te można zaklasyfikować jako związki pochodzenia naturalnego (z uwagi na fakt, że występują w niektórych

ziołach i są wytwarzane przez pewne gatunki bakterii). Jednocześnie istnieją chemiczne metody syntezy, które pozwalają na otrzymanie homologów o ściśle określonej strukturze.

Celem niniejszych badań była analiza porównawcza czterech podstawowych grup ramnolipidów (mono- i diramnolipidów typu I i II) oraz szeregu homologicznego (C_3-C_{12}) ramnozydów pod względem różnic na poziomie strukturalnym wykorzystując metody modelowania molekularnego. Struktury wybranych związków zostały zoptymalizowane na poziomie B3LYP/6-31++G(d,p) używając oprogramowania Gaussian 09. Analiza otrzymanych struktur wykazała rozbieżności na poziomie podstawowych parametrów strukturalnych atomów uczestniczących w tworzeniu O-glikozydowego (długość wiązania, kąt płaski i kąt torsyjny) w zależności od typu analizowanego związku.

Literatura:

[1] A.M. Abdel-Mawgoud, F. Lépine, E. Déziel (2010) *Rhamnolipids: diversity of structures, microbial origins and roles*, Applied Microbiology and Biotechnology 86(5):1323-1336

[2] H. Górna, Ł. Ławniczak, A. Zgoła–Grześkowiak, E. Kaczorek (2011) *Differences and dynamic changes in the cell surface properties of three Pseudomonas aeruginosa strains isolated from petroleum-polluted soil as a response to various carbon sources and the external addition of rhamnolipids*, Bioresource Technology 102:3028-3033

[3] Ł. Chrzanowski, M. Dziadas, Ł. Ławniczak, P. Cyplik, W. Białas, A. Szulc, P. Lisiecki, H. Jeleń (2012) *Biodegradation of rhamnolipids in liquid cultures: Effect of biosurfactant dissipation on diesel fuel/B20 blend biodegradation efficiency and bacterial community composition*, Bioresource Technology 111:328-335

[4] Ł. Chrzanowski, Ł. Ławniczak, K. Czaczyk (2012) *Why do microorganisms produce rhamnolipids*? World Journal of Microbiology and Biotechnology 28:401-419

[5] Ł. Ławniczak, R. Marecik, Ł. Chrzanowski (2013) *Contributions of biosurfactants to natural or induced bioremediation*, Applied Microbiology and Biotechnology 97:2327-2339

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE WARSTW POWIERZCHNIOWYCH BETALAKTOGLOBULINY ROZPUSZCZONEJ W BUFORZE FOSFORANOWYM I WODZIE DESTYLOWANEJ

Joanna Kmiecik-Palczewska*, Patrycja Komorowska, Agata Marecka-Migacz, Waldemar Szaferski

Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań
**e-mail: joanna.j.kmiecik@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Betalaktoglobulina (BLG) jest typowym białkiem globularnym o masie cząsteczkowej 18,3 kDa i promieniu około 2 nm, a jako główne białko serwatkowe stanowi powyżej 50% całkowitej zawartości białek serwatki w mleku bydlęcym. Jest szeroko stosowana jako składnik funkcjonalny do tworzenia i stabilizacji emulsji i pianek żywności ze względu na zdolność adsorpcji na powierzchni i stabilizacji układów koloidalnych. W niniejszej pracy przedstawione zostały wyniki badań, dzięki którym stwierdzono, że roztwory zawierające betalaktoglobulinę rozpuszczoną w buforze fosforanowym, są płynami newtonowskimi lecz posiadają właściwości sprężystolepkie na powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz.

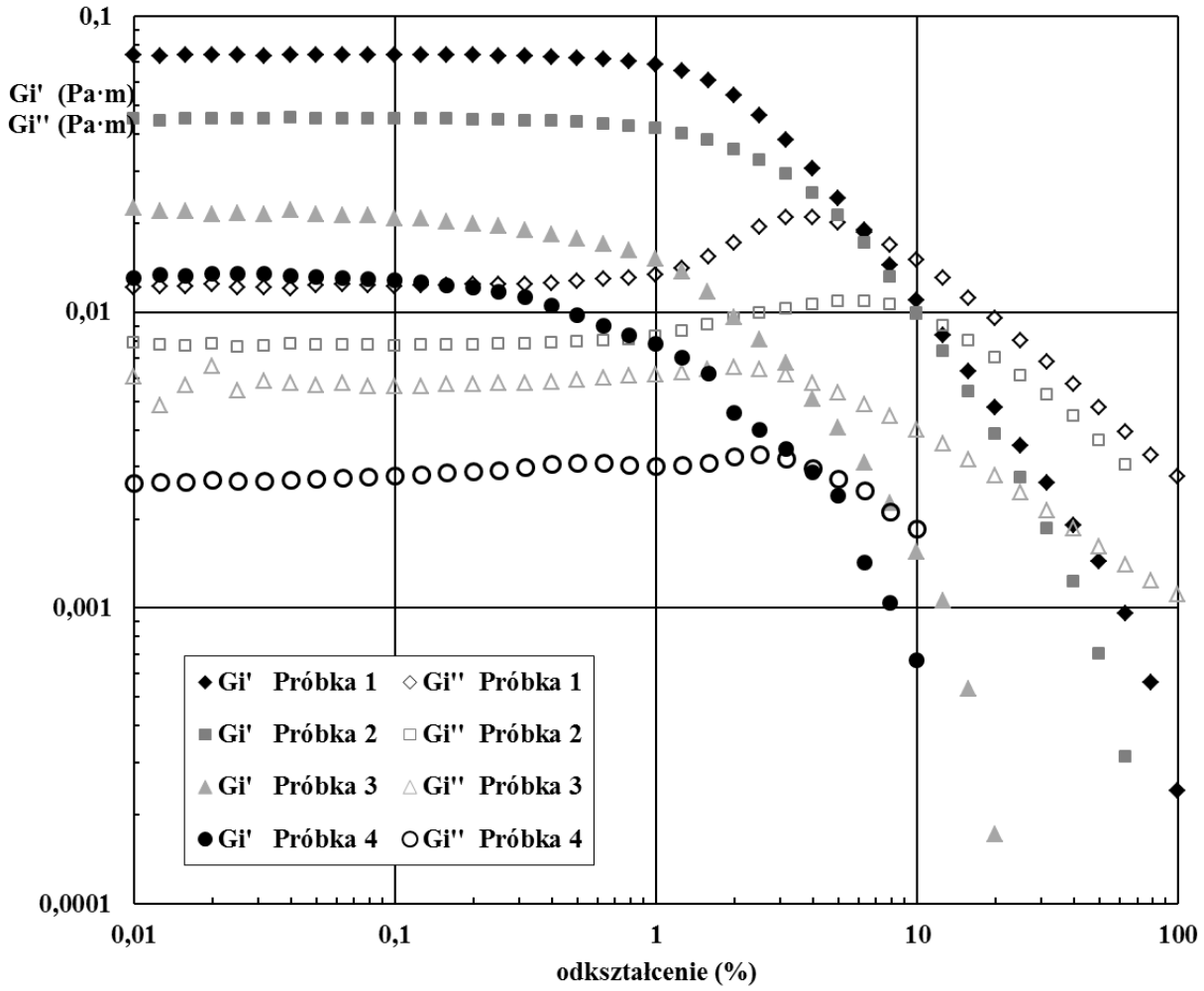
Betalaktoglobulina (BLG) jest typowym białkiem globularnym o masie cząsteczkowej 18,3 kDa i promieniu około 2 nm [1], a jako główne białko serwatkowe stanowi powyżej 50% całkowitej zawartości białek serwatki w mleku bydlęcym. Jest szeroko stosowana jako składnik funkcjonalny do tworzenia i stabilizacji emulsji i pianek żywności [2,3] ze względu na zdolność adsorpcji na powierzchni i stabilizacji układów koloidalnych [4].

Celem badania było porównanie właściwości reologicznych mieszanin betalaktoglobuliny (*β*-Lactoglobulin from bovine milk, ≥90% (PAGE), lyophilized powder, Sigma-Aldrich) o różnym stężeniu wynoszącym odpowiednio 0,25 mg/mL (Próbka 1), 0,1 mg/mL (Próbka 2) oraz 0,05 mg/mL (Próbka 3). Betalaktoglobulina rozpuszczona została w buforze fosforanowym o pH wynoszącym 5,2. Dla porównania zbadano również betalaktoglobulinę rozpuszczoną w wodzie destylowanej (pH = 6,3) o stężeniu 0,75 mg/mL (Próbka 4) [5]. Pomiary reologiczne przeprowadzono przy użyciu układu IRS (Interfacial Rheology System) podłączonego do reometru rotacyjnego Physica MCR 501 Anton Paar (Graz, Austria). Do pomiaru lepkości dynamicznej zastosowano układ współosiowych cylindrów z podwójną szczeliną. Lepkość badanych roztworów nie zależała od szybkości ścinania (w zakresie szybkości ścinania od 1 do 100 s^{-1}) i w temperaturze 20 °C wynosiła 0,0013 Pa·s.

W przypadku badań reologicznych powierzchni międzyfazowej najczęściej wykonywane są pomiary oscylacyjne. Ich zaletą jest jednoczesna możliwość pomiaru właściwości lepkich i sprężystych płynu na granicy faz. Dodatkowo podczas tego typu pomiarów powierzchnia międzyfazowa podlega jedynie nieznacznym zakłóceniom.

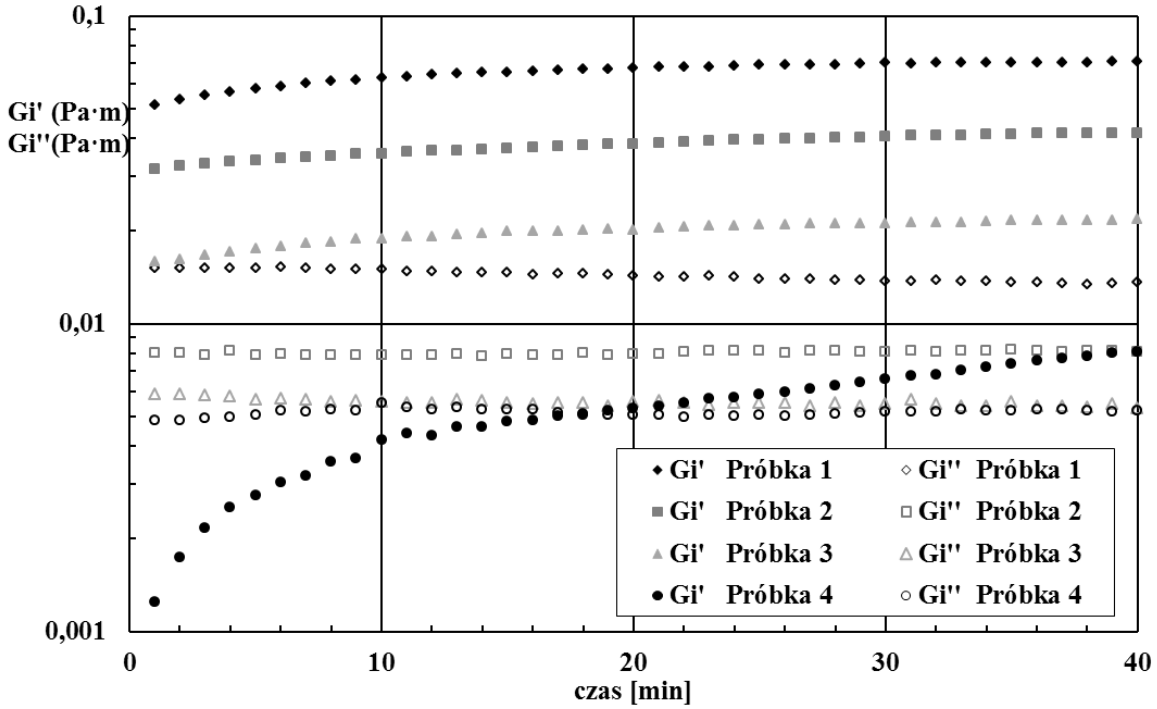
Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że roztwory zawierające betalaktoglobulinę rozpuszczoną w buforze fosforanowym są płynami newtonowskimi lecz posiadają właściwości sprężystolepkie na powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz. Zależności modułów G_i' i G_i'' w funkcji amplitudy odkształcenia dla próbki 1, 2 i 3 zbadane zostały po 40 minutowej analizie w czasie. W przypadku próbki 4 w celu ustabilizowania formującej się struktury sieciowej na granicy faz czas ten wynosił aż 200 minut. Zaobserwowano, że wartości modułów sprężystości (G_i') były wyższe od wartości modułów lepkości (G_i'') w przedziale zakresu lepkosprężystości liniowej (Rys. 1). Zakres ten w przypadku próbki 3 i 4 kończył się przy wartości odkształcenia wynoszącej około 0,1%. Znacznie

szerszym zakresem lepkosprężystości liniowej charakteryzowały się próbki 1 i 2. Szybszy rozpad mikrostruktury występuje przy zdecydowanie wyższych amplitudach odkształcenia. Zaobserwowano, że w przypadku wszystkich próbek spadek wartości modułu G_i'' poprzedza chwilowy przerost naprężeń (charakterystyczne lokalne maksimum na krzywej zależności $G_i'' = f(\gamma_0)$) [6]. W przypadku białka rozpuszczonego w buforze wraz ze spadkiem zawartości betalaktoglobuliny maksima lokalne również ulegają wyraźnie zmniejszeniu. Białko rozpuszczone w wodzie destylowanej mimo dużo wyższego stężenia w porównaniu do białek rozpuszczonych w buforze, posiada dużo niższe wartości modułu G_i' i G_i''.



Rysunek 1. Zależność modułów G_i' i G_i'' od amplitudy odkształcenia (ω = 1Hz).

Na Rysunku 2 przedstawiono zależność modułów G_i' i G_i'' w czasie 40 minut. W przypadku mieszanek białek rozpuszczonych w buforze fosforanowym bardzo szybko dochodzi do ustabilizowania struktury sieciowej na granicy faz o czym świadczy prawie równoległy przebieg modułów G_i' i G_i'' po upływie około 10 minut. W przypadku BLG rozpuszczonej w wodzie destylowanej 40 minutowy zakres pomiarowy nie jest wystarczający do uformowania się struktury sieciowej na powierzchni międzyfazowej (dopiero po upływie około 200 minut wartości modułów G_i' i G_i'' ustabilizowały się). W pierwszych 40 minutach wartości modułu G_i' drastycznie wzrosły, po czym wzrost ten był mniejszy. Widoczne różnice między formowaniem się betalaktoglobuliny rozpuszczonej w buforze fosforanowym, a w wodzie destylowanej najprawdopodobniej mogą być przyczyną lepszej rozpuszczalności BLG w rozcieńczonych roztworach soli.



Rysunek 2. Zależność modułów G_i' i G_i''w funkcji czasu (częstość kątowa 1Hz, γ_0 = 0,1%).

Podsumowując, na zachowanie i szybkość formowania się betalaktoglobuliny w warstwach powierzchniowych duży wpływ mają zarówno medium, w którym białka te są rozpuszczone, pH danego medium oraz stężenie białek.

Literatura:

[1] R.N. Zúñiga, A. Tolkach, U. Kulozik, J.M. Aguilera (2010) *Kinetics of formation and physicochemical characterization of thermally-induced beta-Lactoglobulin aggregates*, Journal of Food Science 75:261-268

[2] J.T. Petkov, T.D. Gurkov, B.E. Campbell, R.P. Borwankar (2000) *Dilatational and shear elasticity of gel-like protein layers on air/water interface*, Langmuir 16:3703-3711

[3] P.A. Rühs, N. Scheuble, E.J. Windhab, P. Fischer (2012) *Simultaneous control of pH and ionic strength during interfacial rheology of β-Lactoglobulin fibrils adsorbed at liquid/liquid interfaces*, Langmuir 28:12536-12543

[4] E. Dickinson E (1999) *Adsorbed protein layers at fluid interfaces: Interactions, structure and surface rheology*, Colloids Surfaces B: Biointerfaces 15:161-176.

[5] L. Broniarz-Press, J Różański, J Kmiecik (2015) *Reologia warstw powierzchniowych – zastosowania, metody pomiaru, przykładowe wyniki*. Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 54:6, 306-307.

[6] H.G. Sim, K.H. Ahn, S.J. Lee (2003). *Large amplitude oscillatory shear behavior of complex fluids investigated by a network model: a guideline for classification*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 112:237–250

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

GRZYBOBÓJCZE SOLE NA BAZIE DIFENOKONAZOLU

Karolina Mikołajczak*, Agnieszka Biedziak, Kamil Czerniak, Tomasz Rzemieniecki, Anna Turguła, Daria Czuryszkiewicz

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4
**e-mail: karolina.l.mikolajczak@student.put.poznan.pl*

Abstrakt: Wyleganie zbóż, choroby wywołane patogenami grzybowymi, a także zachwaszczenie pól to przyczyny obniżenia ilości oraz jakości plonów. Wymagania ekologiczne stawiane rolnictwu zmuszają naukowców do opracowywania nowych form środków ochrony roślin, do których możemy zaliczyć substancje antybakteryjne, grzybobójcze i chwastobójcze. W wyniku reakcji protonowania difenokonazolu wybranymi kwasami nieorganicznymi oraz organicznymi otrzymano nowe związki o budowie jonowej. Prawidłowość struktur otrzymanych soli potwierdzono za pomocą widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Następnie wykonano szereg badań mających na celu określenie wybranych właściwości fizykochemicznych uzyskanych produktów.

Związki chemiczne o budowie jonowej, które charakteryzują się temperaturą topnienia poniżej 100 °C, zalicza się do cieczy jonowych [1]. Ich interesującą cechą jest to, że właściwy dobór kationu oraz anionu umożliwia otrzymanie związków o pożądanych właściwościach fizycznych, chemicznych lub biologicznych [2]. Dlatego też ciecze jonowe można określić jako związki „projektowalne". Możliwość kombinacji kation-anion jest praktycznie nieograniczona. W 2007 roku zaproponowano podział tej grupy związków na trzy generacje, które rozróżniają ich właściwości i zastosowanie [3]. Intensywne badania prowadzone nad cieczami jonowymi pozwalają stwierdzić, że są to związki wielofunkcyjne, o różnorodnych potencjalnych zastosowaniach, między innymi jako środki powierzchniowo czynne, rozpuszczalniki, ekstrahenty lub środki ochrony roślin.

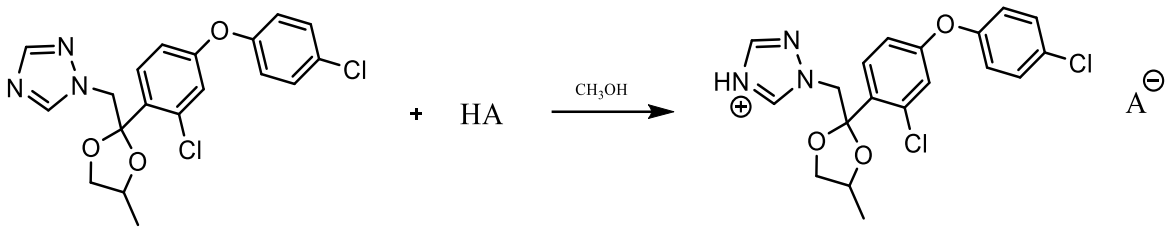
Zapewnienie odpowiedniej wysokości oraz jakości plonu to jedno z najważniejszych zadań w uprawie zbóż. Rolnicy zmagają się z wieloma problemami podczas uprawy roślin, wśród których można wymienić m.in. wyleganie zbóż, zachwaszczenie pól czy choroby zbóż powodowane przez grzyby [4]. Nierozpoznane zagrożenia mogą spowodować znaczne straty w plonach. Choroby powodowane przez grzyby obniżają bezpośrednio powierzchnię asymilacyjną liści i kłosów, przez co następuje rozdrobnienie ziarna, a także spadek ilości ziaren w kłosach. Choroby mogą także powodować wczesne zamieranie pędów zbóż. Obecność chwastów na polu uprawnym prowadzi z kolei do konkurencji roślin o wodę, światło oraz substancje mineralne zawarte w glebie. Występowanie chwastów powoduje również trudności w zbiorze i oczyszczeniu plonów. Bardzo ważnym elementem skutecznej ochrony zbóż przed chorobami i chwastami jest prawidłowy dobór pestycydu, jego dawki, a także terminu wykonania zabiegu.

Poprzez wprowadzenie w strukturę cieczy jonowej anionu o właściwościach chwastobójczych otrzymuje się herbicydowe ciecze jonowe (ang. *herbicidal ionic liquids*), które po raz pierwszy zostały opisane w 2011 roku [5]. Dzięki temu, że zachowują one aktywność w stosunku do chwastów, mogą przyczyniać się do poprawy wielkości i jakości plonów poprzez wyeliminowanie niepożądanych gatunków roślin. Ważnym aspektem jest także to, że są to związki nielotne, wskutek czego nie wykazują negatywnego wpływu na sąsiednie uprawy, a także ograniczeniu ulega zagrożenie dla operatora wykonującego zabiegi. Nowatorskim pomysłem okazały się również dwufunkcyjne ciecze jonowe, w których źródłem kationu był tebukonazol lub propikonazol (związki o właściwościach grzybobójczych), natomiast źródłem anionu były popularne herbicydy, takie jak kwas 4-chloro-2-

metylofenoksyoctowy (MCPA), kwas 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy (MCPP), kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D) oraz kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy (dikamba) [6].

Jako źródło kationu syntezowanych soli wytypowano difenokonazol, który należy do związków chemicznych z grupy triazoli. Czwartorzędowe sole triazolowe cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na niską cenę i unikalne właściwości bakteriobójcze oraz grzybobójcze. Difenokonazol jest ciałem stałym o żółto-brązowej barwie, a jego temperatura topnienia wynosi 78–79 °C. Związek ten wykazuje aktywność biologiczną wobec patogenów grzybowych, wnika do tkanek roślinnych i jest w nich rozprzestrzeniany.

Synteza nowych fungicydowych cieczy jonowych polegała na reakcji protonowania difenokonazolu wybranymi kwasami organicznymi oraz nieorganicznymi. Do reakcji użyto następujące kwasy: chlorowodorowy, azotowy(V), siarkowy(VI), tetrafluoroborowy, winowy, salicylowy, szczawiowy, dichlorooctowy oraz cytrynowy. Schemat syntezy przedstawiono na Rys. 1.



A: NO_3; Cl; HSO_4; H_2PO_4, BF_4; wodorowinian; salicylan; wodoroszczawian; dichlorooctan; diwodorocytrynian

Rysunek 1. Schemat syntezy otrzymywania protonowych soli difenokonazolu.

W toku badań otrzymano dziewięć protonowych soli difenokonazolu z wysokimi wydajnościami. Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Zbadano temperatury topnienia otrzymanych związków, a także wykonano szereg badań mających na celu określenie wybranych właściwości fizykochemicznych otrzymanych czwartorzędowych soli difenokonazolu. Struktura chemiczna uzyskanych pochodnych difenokonazolu została zmieniona w niewielkim stopniu, a aktywność grzybobójcza wyjściowego substratu została prawdopodobnie zachowana dla uzyskanych pochodnych protonowych.

Literatura:

[1] P. Wasserscheid, W. Keim (2000) *Ionic liquids-new "solutions" for transition metal catalysis*, Angewande Chemistry 39:3772-3789

[2] J. Pernak, T. Rzemieniecki, K. Materna, (2016) *Ionic liquids "in a nutshell" (history, properties and development)*, Chemik 9:471-480

[3] W.L. Hough, M. Śmiglak, H. Rodriguez, R.P. Swatloski, S.K. Spear, D.T. Daly, J. Pernak, J.E. Grisel, R.D. Carliss, M.D. Soutullo, J.H. Davis, R.D. Rogers (2007) *The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients*. New Journal of Chemistry 31:1429-1436

[4] T. Praczyk, G. Skrzypczak (2004) *Herbicydy*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań

[5] J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk (2011) *Ionic liquids with herbicidal anions*, Tetrahedron 67:4838-4844.

[6] J. Pernak, B. Markiewicz, A. Zgoła-Grześkowiak, Ł. Chrzanowski, R. Gwiazdowski, K. Marcinkowska, T. Praczyk (2014) *Ionic liquids with dual pesticidal function*, RSC Advances 4:39751-39754.

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

MODYFIKACJA TLENKU GLINU SILANAMI O WŁAŚCIWOŚCIACH HYDROFOBOWYCH

Daria Pakuła[1], Klaudia Jankowska[1], Kacper Włodarek[1], Marta Dobrosielska[1], Bogna Sztorch[1], Robert Przekop[2]

[1] *Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89B 61-614 Poznań*
[2]*Centrum Zaawansowanych Technologii UAM, ul. Umultowska 89C, 61-614 Poznań*

Abstrakt: Modyfikacja właściwości powierzchni przy zastosowaniu organofunkcyjnych silanów jest użytecznym i powszechnie stosowanym narzędziem do uzyskania materiałów o ściśle określonej pojemności sorpcyjnej adsorbentów i napełniaczy. Celem badań była modyfikacja tlenku glinu hydrofobowymi silanami przy wykorzystaniu metody zol-żel w celu modyfikacji właściwości hydrofilowych. Do modyfikacji użyto organofunkcyjne silany: 3-chloropropylotrimetoksysilan, winylotrimetoksysilan oraz metylotrimetoksysilan. Uzyskany materiał poddano charakterystyce spektroskopowej (FTIR). Badania właściwości hydrofilowo-hydrofobowych polegały na pomiarze kąta zwilżania dla materiału w postaci kserożelu oraz dla próbek proszkowych poddanych prasowaniu wysokociśnieniowemu. Zastosowana metoda doprowadziła do kontrolowanego spadku właściwości hydrofilowych żelu glinowego i będzie rozwijana.

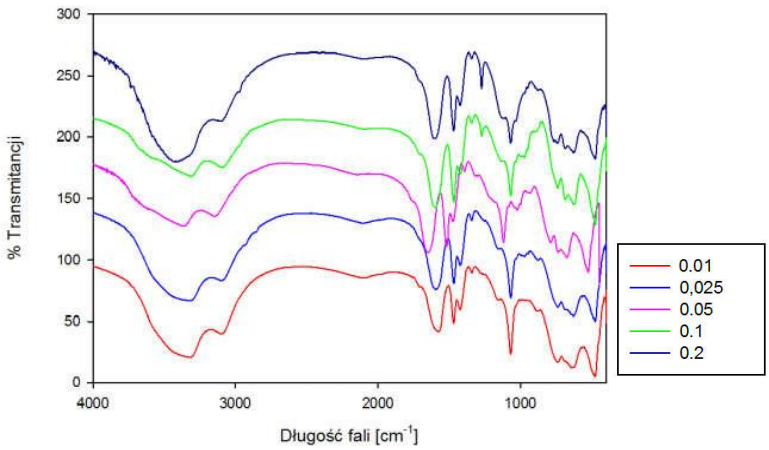
Modyfikacje powierzchni przeprowadza się w celu zmiany jej właściwości, rozszerzenia funkcjonalności oraz poprawy jakości [1]. Powłoki o właściwościach hydrofobowych nie wykazują powinowactwa do wody, oznacza to, że nie wnika ona w głąb materiału tylko spływa po powierzchni, cząsteczki wody są odpychane przez modyfikowaną powłokę (cechę tą wykorzystuje się także w powłokach samoczyszczących). Miarą hydrofobowości i hydrofilowości jest kąt zwilżania [2], jego wartość może być wyznaczona za pomocą goniometru. Dla substancji hydrofobowych kąt zwilżania osiąga wartości 90–95°, natomiast dla superhydrofobowych powyżej 120°. Wartość kąta poniżej 90° charakteryzuje powierzchnię hydrofilową, powierzchnie superhydrofilowe osiągają wartości poniżej 10° [3].
Jedną z metod otrzymywania hybrydowych powłok nieorganiczno-organicznych jest technika zol-żel, która umożliwia uzyskanie homogenicznych materiałów oraz zastosowanie różnorodnych prekursorów o unikalnych właściwościach. Technika ta polega na następujących równocześnie reakcjach hydrolizy i kondensacji [4]. W wyniku hydrolizy z silanu powstają silanole, które mogą łączyć się ze sobą tworząc siloksany [5] lub tworzyć wiązania chemiczne z grupami obecnymi na podłożu. Wraz z postępowaniem hydrolizy silanów i kondensacji silanoli tworzą się struktury polimeryczne, które przyjmują formę zolu. W wyniku odparowania rozpuszczalnika zol ulega przemianie w żel, w którym struktura ulega zagęszczeniu oraz zmniejszeniu stopnia porowatości warstwy [6]. Zwiększenie właściwości mechanicznych i stabilności, a także dalsza polikondensacja możliwa jest dzięki zastosowaniu obróbki termicznej. Warunki suszenia odpowiadają za finalną postać żelu, można uzyskać aerożele, kserożele lub kriożele. Do otrzymania kserożelu prowadzi kontrolowane i powolne odparowanie rozpuszczalnika, aerożele o dużej porowatości powstają podczas usuwania rozpuszczalnika w warunkach nadkrytycznych [7], a kriożele podczas zamrażania rozpuszczalnika i sublimacji w próżni. Całkowite zagęszczanie powstałego żelu możliwe jest dzięki poddaniu go kalcynacji.
Prekursorami do syntezy zol-żel mogą być organofunkcyjne silany, które doskonale nadają się do modyfikacji powierzchni mineralnych, takich jak żel glinowy w kierunku nadania jej właściwości hydrofobowych. Silany to krzemoorganiczne związki o wzorze ogólnym $Y–(CH_2)_m–SiX_3$ [8]. Ugrupowanie Y, którym może być grupa alkilowa, aromatyczna, organofunkcyjna lub ich kombinacja nie ulega hydrolizie. Grupy te ułatwiają silanom współdziałanie z m.in. polimerem powłokowym, są

wykorzystywane do polepszania połysku, krycia, dyspersji pigmentów oraz zmniejszają czas mieszania substancji. Ugrupowanie X oznacza grupy alkoksylowe, najczęściej metoksylowe lub etoksylowe, które łatwo ulegają procesowi hydrolizy. Grupy te zapewniają powiązanie silanu z nieorganicznymi podłożami, pigmentem lub wypełniaczem i w ten sposób poprawiają przyczepność powłoki oraz adhezję [9].

Modyfikację żelu glinowego przeprowadzono zgodnie z procedurą opracowaną w zespole dr Roberta Przekopa w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM (dane niepublikowane). Do modyfikacji użyto trzech organofunkcyjnych silanów: 3-chloropropylotrimetoksysilan (U311), winylotrimetoksysilan (U611), metylotrimetoksysilan (BRB118). Modyfikatory dodawano w różnych stosunkach molowych względem bazowego żelu glinowego (0,01:1, 0,025:1, 0,05:1, 0,1:1, 0,2:1). Otrzymane układy poddano badaniom spektroskopowym, wykonano również pomiary kąta zwilżania za pomocą goniometru.

Badania na goniometrze wykazały, że bazowy żel glinowy posiada silnie hydrofilowy charakter (po zadozowaniu kropla wody natychmiast ulega wchłonięciu). Przeprowadzone badania udowodniły, że modyfikacja żelu glinowego silanami spowodowała wzrost właściwości hydrofobowych.

Wzrost zawartości silanu powoduje zmniejszenie zawartości mocno związanej wody charakterystycznej dla niemodyfikowanego bemitu, co widoczne jest jako zanikanie pasma pochodzącego od asocjowanej wody w zakresie 1646 cm^{-1}. Zanik tych pasm jest prawie całkowity dla silanów użytych w badaniu, czyli U311, U611, BRB118, które wykazują charakter hydrofobowy. Poniżej znajduje się przykładowe widmo dla układu Al_2O_3/silan BRB118 (Rys. 1).



Rysunek 1. Układ Al_2O_3/silan BRB118.

Literatura

[1] K. Porębska (2013) *Powłoki hydrofobowe na bazie SiO_2 wytwarzane metodą zol-żel*, Budownictwo i Architektura 12(4):257-267

[2] I.P. Parkin, R.G. Palgrave (2004) Journal of Material Chemistry 15:1689-1695

[3] B. Arkles, *Hydrophobicity, hydrophilicity and silane surface modification*, 3-4.

[4] C.W. Fairhurst, K.J. Anusavice, R.D. Ringle, S.W. Twiggs (1981) *Porcelain-metal thermal compatibility*, Journal of Dental Research 60:815-819

[5] Z.S. Radin, P. Ducheyne, T. Kamplain, B.H. Tan, *Silica sol-gel for the controlled release of antibiotics. I. Synthesis, characterization, and in vitro release*

[6] J.P.Hamera (2007) *Powłoki nowej generacji na metal. Technologia zol-żel na bazie silanów,* Ochrona Przed Korozją 9:355-358

[7] R. Jeziórka, B. Oewierz-Motysia, M. Zielecka, M. Studziński (2009) *Nanokompozyty poliamid/nanokrzemionka o budowie sferycznej*, Polimery 10:647-656

[8] H. Maciejewski, I. Dąbek, B. Marciniec (2004) *Polimery,* 49:677-683.

[9] G.L. Witucki (1992) *A silane primer: Chemistry and applications of aikoxy silanes*, Annual Meeting of the Federation of Societies for Coatings Technology, Midland

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

CHEMIA *H*-FOSFONIANÓW W SYNTEZIE NIEMASKOWANYCH 5'-DIFOSFORANÓW NUKLEOZYDÓW ORAZ TRIFOSFORANÓW DINUKLEOZYDÓW

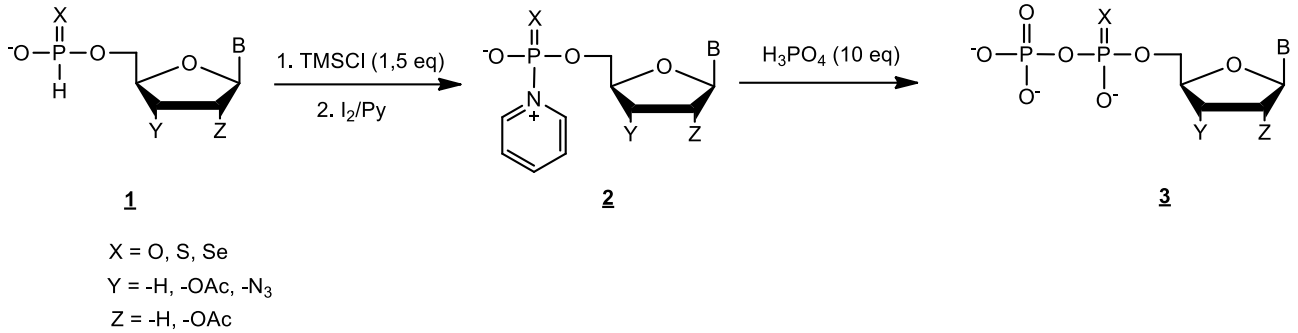
Marta Rachwalak*, Justyna Gołębiewska, Tomasz Jakubowski, Małgorzata Rożniewska, Joanna Romanowska*

Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Z. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań
**e-mail: mrachwalak@ibch.poznan.pl, **e-mail: joarom@ibch.poznan.pl*

Abstrakt: Fosforany nukleozydów odgrywają istotną rolę w biologii oraz medycynie. Pomimo wielu metod syntetycznych pozwalających na otrzymanie analogów 5′-fosforanów nukleozydów, wciąż brakuje takich, które pozwalają w sposób wydajny, wykorzystując nieskomplikowane substraty, otrzymać 5′-difosforany nukleozydów. Poniżej przedstawiamy metodę otrzymywania 5′-difosforanów nukleozydów typu *one-pot*, bazującą na chemii *H*-fosfonianów, w której jako nukleofil stosowany jest prosty i komercyjnie dostępny – kwas ortofosforowy(V).

Naturalnie występujące fosforany nukleozydów i ich syntetyczne analogi stanowią grupę związków koniecznych dla zapewnienia prawidłowych mechanizmów działania niezliczonych procesów biologicznych, w tym również terapeutycznych. Przykładowo, 5′-trifosforany nukleozydów (NTP) są związkami niezbędnymi w procesach replikacji DNA, transkrypcji czy translacji [1]. Natomiast pochodne 5′-difosforanów nukleozydów o właściwościach antywirusowych są rozważane jako potencjalne proleki [2]. Oczywistym więc jest, że wielu syntetyków podejmuje działania mające na celu opracowanie wydajnej i prostej metody otrzymywania i izolacji tych związków. Współcześnie dysponujemy licznymi protokołami syntetycznymi pozwalającymi otrzymać 5′-difosforany nukleozydów, wykorzystując do tego celu chemię związków P(V) [3,4]. Tylko nieliczne doniesienia literaturowe pokazują możliwość stosowania chemii P(III) [1,4]. Poniżej prezentujemy wydajny protokół typu *one-pot* pozwalający otrzymać z dobrymi wydajnościami niemaskowane 5′-difosforany nukleozydów, wykorzystując chemię *H*-fosfonianów.

Eksploracja chemii *H*-fosfonianów pozwoliła na opracowanie wydajnej metody syntezy 5′-difosforanów nukleozydów z niemaskowanymi funkcjami fosforanowymi. W reakcji tej *H*-fosfonian nukleozydu monester **1**, po przeprowadzeniu w diester, jest utleniany przez elementarny jod i w obecności pirydyny generowany jest bardzo reaktywny produkt pośredni – addukt pirydyniowy **2**. Po dodaniu nukleofila – kwasu ortofosforowego(V) rozpuszczonego w DMF, powstaje odpowiedni 5′-difosforan nukleozydu **3** (Rys. 1).



Rysunek 1. Wykorzystanie chemii *H*-fosfonianów do syntezy 5′-difosforanów i ich analogów zawierających siarkę lub selen.

Metoda ta, po wprowadzeniu modyfikacji polegającej na zastąpieniu w roli nukleofila kwasu ortofosforowego(V) – solą tetrabutyloamoniową tego kwasu, może być stosowana również do otrzymywania odpowiednich *α*-tio- oraz *α*-selenoanalogów.

Ponadto, badanie warunków reakcji umożliwiło określenie wpływu ilości użytego nukleofila na przebieg reakcji. Wykorzystanie dużego nadmiaru kwasu ortofosforowego(V) skutkuje powstawaniem niemal wyłącznie pożądanego produktu – 5′-difosforanu nukleozydu, natomiast reakcja z ograniczoną ilością nukleofila (0,5 eq) – otrzymywaniem trifosforanu dinukleozydowego.

Podsumowując, opracowaliśmy wydajną metodę otrzymywania niemaskowanych 5′-difosforanów nukleozydów **3**. Bazując na chemii *H*-fosfonianów, zostały otrzymane pochodne zarówno w serii rybo-, deoksy-, jak również dla analogów zawierających nukleozydy antywirusowe (np. AZT, d4T). Sterując warunkami reakcji, opracowaliśmy również wydajny protokół otrzymywania trifosforanów dinukleozydów. Wszystkie otrzymane tymi metodami związki zostały scharakteryzowane spektroskopowo, a ich czystość potwierdzona techniką HPLC.

Literatura:

[1] Q. Sun, J. P. Edathil, R. Wu, E. D. Smidansky (2008) *One-pot synthesis of nucleoside 5′-triphosphates from nucleoside 5′-H-phosphonates*, Organic Letters 10(9):1703-1706

[2] L. Weinschenk, T. Gollnest, D. Schols, J. Balzarini, C. Meier (2015) *Bis(benzoyloxybenzyl)-DiPPro nucleoside diphosphates of anti-HIV active nucleoside analogues*, ChemMedChem 10(5):891-900

[3] J. Ludwig (1981) *A new route to nucleoside 5′-triphosphates*, Acta Biochimica et Biophysica 16(3-4):131-133

[4] B. Roy, A. Depaix, C. Perigaud, S. Peyrottes (2016) *Recent trends in nucleotide synthesis*, Chemical Reviews 116(14):7854-7897

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

WYODRĘBNIANIE ZWIĄZKÓW AKTYWNYCH Z LAWENDY

Krzysztof Rupniewski*, Maria Swarcewicz

Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
**e-mail: rk02443@zut.edu.pl*

Abstrakt: Przedstawiono metody wyodrębniania i analizę składu chemicznego olejków eterycznych wyizolowanych z lawendy wąskolistnej *Lavandula angustifolia*. Do wyodrębniania substancji biologicznie czynnych zastosowano destylację z parą wodną oraz hydrodestylację. Celem niniejszych badań było porównanie składu chemicznego otrzymanych olejków eterycznych wyizolowany z różnych części morfologicznych rośliny. Skład jakościowy i ilościowy poszczególnych składników olejku eterycznego wyznaczano metodą GC/MS.

Lawenda (*Lavandula*) to rodzaj roślin z rodziny jasnotowatych (*Laniaceae*) należących do podrodziny *Nepetoideae*, plemienia *Lavanduleae*. Rodzaj *Lavandula* obejmuje 32 gatunki oraz setki odmian i hybryd. Za ojczyznę lawendy uważa się Francję, a w szczególności jej południowy obszar, gdzie występuje dziko i gdzie rozpoczęła się jej uprawa. Obecnie lawenda (wiele jej gatunków i odmian) została sztucznie rozprzestrzeniona w obrębie prawie całego świata. Rodzaj ten występuje na obszarze rozciągającym się od Wysp Kanaryjskich, Wysp Zielonego Przylądka i Madery poprzez basen Morza Śródziemnego, północną Afrykę, aż po południowo-zachodnią Azję i Australię [1].

Do najczęściej uprawianych roślin należą trzy gatunki: lawenda wąskolistna (*L. angustifolia Mill.*), lawenda francuska (*L. stoechas*), lawenda spika (*L. latifolia*) oraz ich hybrydy. Największe znaczenie, ze względu na produkcję olejków eterycznych na skalę przemysłową, ma lawenda wąskolistna [1-4]. Olejek eteryczny w lawendzie znajduje się w kulistych gruczołach tworzących kutner pokrywający prawie całą roślinę. Największe jego ilości znajdują się w kwiatach, dlatego też są one głównym surowcem do produkcji olejku [1].

Lawenda wykazuje się działaniem przeciwbakteryjnym, przeciwgrzybicznym, przeciwutleniającym, immunostymulującym i spazmolitycznym. Dzięki temu uznana została za potencjalny lek, który można stosować w wielu schorzeniach, w tym jako lek analgetyczny, anksjolityczny, nasenny, przeciwdrgawkowy, uspokajający a nawet przeciwnowotworowy. Dodatkowo olejek lawendowy posiada właściwości poprawiające nastój [5].

Celem niniejszych badań było porównanie różnych rodzajów surowców lawendowych pod względem zawartości składników biologicznie aktywnych. Rośliny odmiany *Munstead* do badań pochodziły z uprawy doświadczalnej Katedry Ogrodnictwa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie ze zbioru letniego w 2008 roku. Materiałem porównawczym były surowce handlowe: kwiat lawendy *Lavandula Flos* firmy „Kawon" oraz olejek lawendowy *oleum lavandulae officinalis* firmy „Avicenna" pochodzący z nieznanych odmian.

W Tabeli 1 zestawiono skład ilościowy olejków eterycznych otrzymanych metodą hydrodestylacji. Porównano skład ilościowy substancji aktywnie czynnych wchodzących w skład olejku wyizolowanego z różnych części morfologicznych lawendy: kwiatów, kwitnącego ziela (kwiatów i ulistnionej łodygi) oraz ulistnionej łodygi. Wyniki zestawiono z olejkiem otrzymanym z handlowo dostępnego kwiatu lawendy oraz komercyjnego olejku eterycznego.

Tabela 1. Porównanie składu chemicznego olejków eterycznych otrzymanych z różnych części morfologicznych lawendy wąskolistnej *L. angustifolia* odmiany *Munstead*, kwiatu lawendy *Lavandula flos* firmy „Kawon" oraz olejku lawendowego *oleum lavandulae officinalis* firmy „Avicenna" pochodzący z nieznanych odmian.

Związek	RT (min)	Udział % składników olejku				
		Munstead			kwiat lawendy *Lavandula flos* firmy „Kawon"	*oleum lavandulae officinalis* firmy „Avicenna"
		Kwiat	Kwitnące ziele	Ulistniona łodyga		
α-pinen	5,4	-	-	-	-	1,64
kamfen	5,6	-	-	-	-	4,12
o-cymol	7,0	-	-	-	-	1,82
limonen	7,1	-	-	-	-	6,89
eukaliptol	7,2	i.ś.	1,03	3,12	2,68	3,53
trans-β-ocymen	7,3	i.ś.	i.ś.	i.ś.	2,13	i.ś.
cis-β-ocymen	7,4	i.ś.	-	1,31	1,06	i.ś.
tlenek linalolu (forma oksiranowa)	7,9	1,85	1,21	i.ś.	3,12	i.ś.
tlenek linalolu (forma furanowa)	8,2	1,65	1,02	i.ś.	2,72	i.ś.
linalol	8,4	27,40	22,17	2,94	33,63	21,77
octan oktenylu	8,5	2,07	1,71	-	2,22	-
kamfora	9,2	i.ś.	i.ś.	1,87	i.ś.	3,69
izoborneol	9,3	-	-	-	-	1,13
borneol	9,5	5,33	5,02	4,93	5,41	2,94
terpinen-4-ol	9,7	9,65	7,04	1,10	5,30	1,46
p-cymenol	9,8	-	-	1,05	-	-
α-terpineol	9,9	13,01	9,83	-	10,78	2,23
nerol	10,5	1,04	-	-	-	-
octan linalolu	10,8	6,73	12,91	-	11,97	25,26
geraniol	10,9	2,66	-	-	-	-
nopol	11,2	-	-	-	-	1,01
octan lawandulolu	11,3	9,35	9,80	2,71	7,63	1,00
kuminol	11,5	-	-	1,09	-	-
α-terpinen	12,1	-	-	-	-	2,14
octan nerolu	12,3	1,91	1,54	-	-	1,40
octan geraniolu	12,6	4,02	3,25	i.ś.	-	i.ś.
kumaryna	13,5	-	-	51,24	-	-
α-amorfen	14,4	i.ś.	1,07	1,04	-	-
kariofilen	13,2	2,37	3,98	-	2,90	3,10
tlenek kariofilenu	15,3	3,77	6,25	3,20	3,43	i.ś.
epibicykloseskwifelandren	15,9	2,42	5,64	3,74	1,68	-

i.ś. – ilości śladowe

Większość zidentyfikowanych związków w wszystkich wyizolowanych olejkach eterycznych należy do grupy monoterpenoidów oraz ich estrów. Poza monoterpenoidami oznaczono także związki seskwiterpenoidowe np. kariofilen i epibicykloseskwifelandren. Głównymi składnikami olejku wyizolowanego z kwiatów lawendy odmiany *Munstead* był: linalol (27,40%), α-terpineol (13,01%), terpinen-4-ol (9,65%). Olejki otrzymane z kwitnącego ziela oraz z handlowego kwiatu lawendy wykazywały się zbliżonym składem do olejku otrzymanego z kwiatu. Zdecydowaną różnicę składu ilościowego i jakościowego zaobserwowano dla olejku wyizolowanego z ulistnionej łodygi, w którym główny składnikiem była kumaryna (51,24%), której nie wykryto w pozostałych olejkach.
Obecność w składzie olejku lawendowego *oleum lavandulae officinalis* firmy „Avicenna" związków takich jak α-pinen, kamfen, limonen oraz znacznej ilości kamfory pozwala przypuszczać, że ten

komercyjny olejek eteryczny jest izolowany z lawendy francuskiej (*L. stoechas*), o czym świadczą dane literaturowe. Pozostałe składniki są typowe dla olejku z odmian lawendy wąskolistnej (*L. angustifolia Mill.*) [1, 6]. Różnice w składzie jakościowym i ilościowym mogą wpływać na aktywność biologiczną olejku eterycznego, dlatego są tak niezmiernie istotne.

Stwierdzono, że skład chemiczny olejków eterycznych gatunku *L. angustifolia* charakteryzuje się zmiennością w zależności od części anatomicznej rośliny z której jest izolowany. Najniższą zawartością olejku charakteryzowały się ulistnione łodygi (ok 0,5%). Porównywalną zawartością olejku charakteryzowały się kwiaty i kwitnące ziele (ok 1,2%). Wykazano, że olejki eteryczne wyodrębnione z lawendy charakteryzują się znaczącą zawartością substancji aktywnych, takich jak linalol, α-terpineol, octan linalolu, octan lawandulolu czy borneol. Analizy GC/MS dowiodły, że wyizolowane olejki eteryczne charakteryzowały się odmienną zawartością procentową związków, a czasami jakościowym składem chemicznym, w zależności od części morfologicznej rośliny.

Literatura:

[1] M. Lis-Balchin (2002) *Lavander. The genus Lavandula*, Taylor & Francis, Londyn

[2] H.M.A. Cavanagh, J.M. Wilkinson (2002) *Biological activities of lavender essential oil*, Phytotherapy Research 16:301-308

[3] M. Saadatian, M. Aghaei, M. Farahpour, Z. Balouchi (2013) *Chemical composition of lavender (Lavandula officinallis L.) extraction extracted by two solvent concentrations*, Global Journal of Medicinal Plant Research 2(1):214-217

[4] M.H. Boelens (1995) *Chemical and sensory evaluation of Lavandula oils*, Perfumer& Flavorist 20(3):23-51

[5] M. Adaszyńska, M. Swarcewicz (2014) *Skład chemiczny i aktywność biologiczna lawendy lekarskiej*, Wiadomości Chemiczne 64(11-12):1073-1093

[6] M. El Idrissi, K. El Amrani1, M. Choukrad, L. Louzi (2016) *Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils of Lavandula stoechas from Morocco*, World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences 5(9):316-324

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

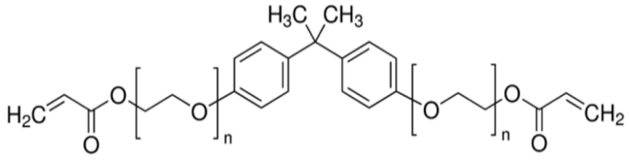
NANO- I MIKROAZOTEK BORU JAKO NANONAPEŁNIACZE MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Mariola Sądej*, Ewa Andrzejewska, Aleksandra Przymuszała, Olga Semba

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
**e-mail: mariola.sadej@put.poznan.pl*

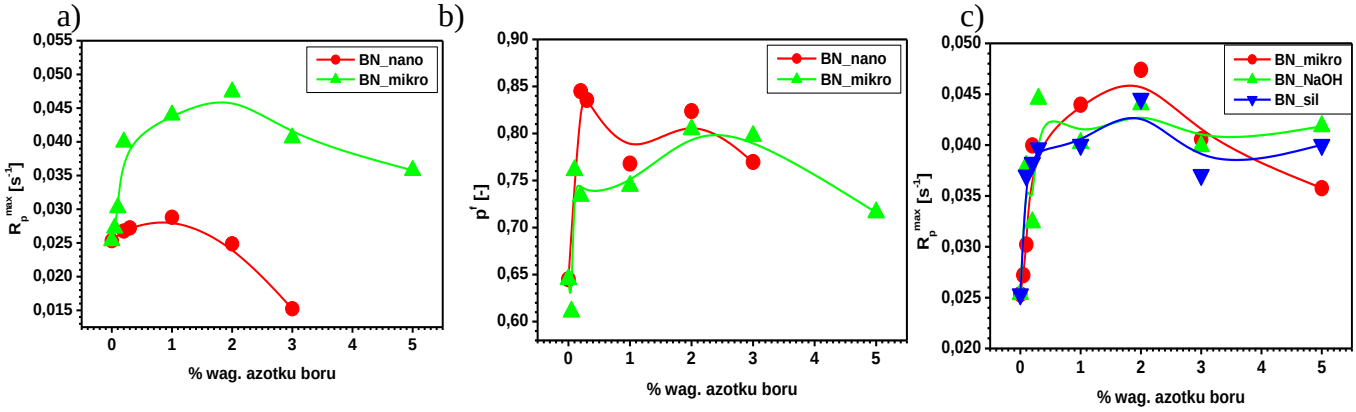
Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem nanokompozytów i kompozytów polimerowych zawierających poli(diakrylan etoksylowanego bisfenolu A) (Bis-AEA10) oraz azotek boru w rozmiarze nano i mikro. (Nano)kompozyty otrzymano techniką fotopolimeryzacji. Badania dotyczyły określenia wpływu zawartości i rozmiaru dodanego napełniacza oraz jego modyfikacji na kinetykę polimeryzacji (metodą DSC), a także na właściwości termiczne (T_g) (nano)kompozytów polimerowych. Badania kinetyczne prowadzono w temperaturze 25°C. Uzyskane wyniki badań wykazały, że już niewielki dodatek (nano)napełniacza powoduje wzrost szybkości fotopolimeryzacji, podczas gdy wprowadzenie większej ilości BN szybkość polimeryzacji obniża. Wprowadzone azotki wywierają wpływ plastyfikujący na polimer; wpływ ten ulega zmniejszeniu po modyfikacji powierzchni napełniacza, co związane jest ze zwiększeniem oddziaływań międzyfazowych.

Jednym z ważnych problemów rozwoju elektroniki jest odpowiednie rozpraszanie ciepła przez urządzenia. Wykorzystywane do tej pory metale oraz kompozyty z osnową metaliczną coraz częściej nie spełniają wysokich wymagań przy tworzeniu urządzeń nowej generacji. Z tego względu, że materiały polimerowe są przeważnie izolatorami, badacze na całym świecie pracują nad kompozytami polimerowymi o polepszonych właściwościach przewodzących. Wysokie przewodnictwo cieplne zapewnia dobre rozproszenie ciepła. W ten sposób temperatura pracy może być utrzymywana na niskim poziomie, co pozwala na unikanie uszkodzeń spowodowanych przegrzaniem. Poprawę przewodności cieplnej polimeru można uzyskać poprzez wprowadzenie do niego napełniacza o właściwościach przewodzących. W tym celu powszechnie stosuje się grafit, sadzę, włókna węglowe, cząstki ceramiczne czy metaliczne [1]. Coraz większym zainteresowaniem cieszą się napełniacze ceramiczne, np. azotek boru [2-5]. Zależnie od struktury krystalograficznej oraz metod otrzymywania jego przewodnictwo cieplne waha się w przedziale od 227 do 280 W/m·K [4].
Celem pracy było zbadanie przebiegu procesu fotopolimeryzacji diakrylanu etoksylowanego bisfenolu A (Bis-AEA10) (Rys. 1) zawierającego różne ilości azotku boru (o rozmiarze nano i mikro i modyfikowanego czynnikami proadhezyjnymi). Kompozycje przygotowano dyspergując w monomerze różne ilości napełniacza (0 - 5% wag). Przebieg reakcji śledzono w czasie rzeczywistym metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) w warunkach izotermicznych.



Rysunek 1. Struktura Bis-AEA 10.

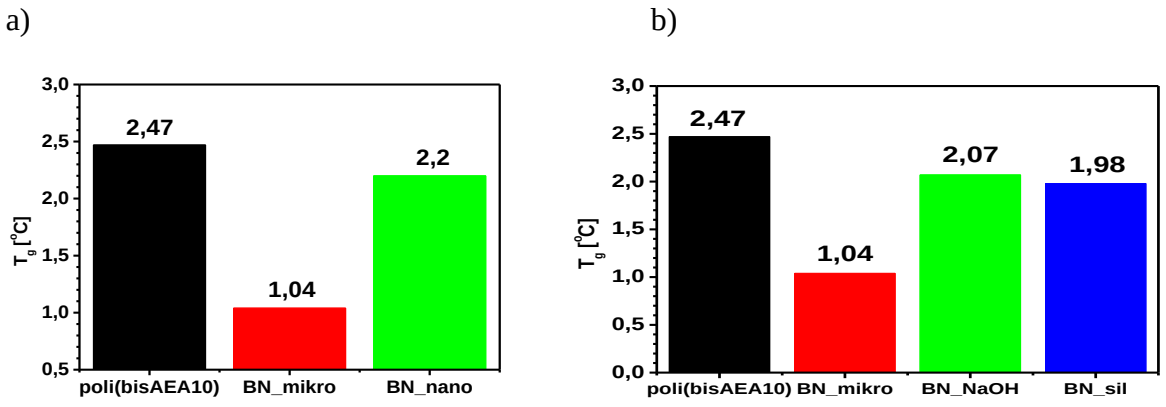
W badaniach kinetyki fotopolimeryzacji sprawdzono wpływ dodatku napełniacza na szybkość polimeryzacji i stopień przereagowania wiązań podwójnych w temperaturze 25°C. W skład kompozycji wchodził monomer (bisAEA10), fotoinicjator (DMPA) oraz różne zawartości azotku boru w rozmiarze nano (BN_nano) oraz mikro (BN_mikro) i azotku boru modyfikowanego czynnikami proadhezyjnymi. Na Rys. 2a i 2b przedstawiono porównanie zależności maksymalnej szybkości polimeryzacji R_p^{max} oraz końcowego stopnia przereagowania p^f od zawartości obydwóch rodzajów azotku boru.



Rysunek 2. Zależność: a) maksymalnej szybkości polimeryzacji R_p^{max} oraz b) końcowego stopnia przereagowania p^f od zawartości azotku boru oraz c) maksymalnej szybkości polimeryzacji R_p^{max} od zawartości modyfikowanego azotku boru.

Dodatek napełniacza wpływa na szybkość polimeryzacji układu. Jak wynika z Rys. 2a, maksymalna szybkość polimeryzacji dla układu zawierającego jako napełniacz *mikro_BN* jest znacznie większa niż dla *nano_BN*. Maksymalna szybkość polimeryzacji w przypadku obu analizowanych układów nie różni się znacząco przy niewielkich zawartościach napełniaczy. Wyraźny wzrost R_p^{max} dla układu zawierającego jako napełniacz *mikro_BN* następuje przy zawartości 0,3% wag. dodatku. Końcowy stopień przereagowania (Rys. 2b) wydaje się być wyższy dla układu *BN_nano*, mimo że szybkości polimeryzacji dla tego układu są niższe. Należy wziąć jednak pod uwagę spory rozrzut punktów eksperymentalnych, czego dowodem jest wyraźne odchylenie punktów przy zawartości 0,2 i 0,3% wag. napełniacza *nano_BN*. Modyfikacja powierzchni napełniacza powoduje nieznaczny spadek R_p^{max} (Rys. 2c).

Rysunek 3 przedstawia otrzymane wartości temperatur zeszklenia dla czystego polimeru oraz kompozytów zawierających 0,2% wag. napełniaczy. Temperatura zeszklenia czystego polimeru wynosi 2,47 °C. Dodatek azotku boru obniża temperaturę zeszklenia matrycy, co świadczy o jego wpływie plastyfikującym. Wyraźnie większy efekt obserwuje się w przypadku *BN_mikro*. Znaczny spadek temperatury zeszklenia po dodaniu mikro(azotku boru) spowodowany jest prawdopodobnie słabą kompatybilnością z matrycą oraz efektem poślizgu łańcuchów na cząsteczkach napełniacza (BN stosowany jest jako środek zwiększający poślizg [6]). Przeprowadzenie modyfikacji powierzchniowej azotku boru powoduje wzrost temperatury zeszklenia, co sugeruje, iż znajdujące się na powierzchni grupy funkcyjne zwiększają kompatybilność pomiędzy dwiema fazami.



Rysunek 3. Temperatura zeszklenia (a) dla polimeru oraz kompozytów zawierających jako napełniacz mikro- i nano(azotek boru) oraz b) azotek boru modyfikowany czynnikami proadhezyjnymi.

Praca naukowa finansowana ze środków 03/32/DSMK/0719

Literatura:

[1] Z. Han, A. Fina (2011) *Progress in polymer science* 36:914-944
[2] R. Kochetov, T. Andritsch, U. Lafont, P.H.F. Morshuis, J.J. Smit (2009) *Thermal conductivity of nano-filled epoxy systems*, Annual Reports Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena 658-661.
[3] H. Chen, V.V. Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, B. Chen (2016) *Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications*, Progress in Polymer. Science 59:41-85
[4] X. Huang, P. Jiang, T. Tanaka (2011) A review of dielectric polymer composites with high thermal conductivity, IEEE Electrical Insulation Magazine 27:8-16
[5] M.I. Petrescu, M. Balint (2007) *Structure and properties modification in boron nitride. Part 1: Direct polymorphic transformations mechanisms*, Scientific Bulletin-University Politehnica of Bucharest 69:35-42
[6] T. Kałdoński (2013) *Tribologiczne zastosowanie azotku boru*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

AMFIFILOWE CIECZE JONOWE Z ANIONEM SŁODKIM ORAZ ICH ZASTOSOWANIE JAKO ANTYFIDANTY

Witold Stachowiak[1], Damian Kaczmarek[1], Kamil Czerniak[1], Michał Niemczak[1], Anna Turguła[1], Tomasz Klejdysz[2], Tomasz Rzemieniecki[1*]

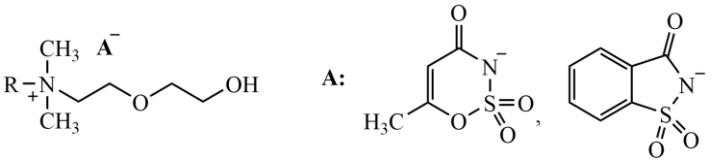
[1] Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2] Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Władysława Węgorka 20, 60-318 Poznań
[*]e-mail: tomasz.m.rzemieniecki@doctorate.put.poznan.pl

Abstrakt: Otrzymano i zbadano nowe ciecze jonowe anionami pochodzącymi od syntetycznych słodzików (sacharynianu sodu lub acesulfamu K). Należą one do tzw. słodkich cieczy jonowych (ang. *sweet ionic liquids*) i wykazują potwierdzone właściwości deterentne, co zapewnia im znaczny potencjał aplikacyjny. Właściwości deterentne zbadano w stosunku do larw skórka zbożowego (*Trogoderma granarium* Ev.) oraz osobników dorosłych trojszyka ulca (*Tribolium confusum*) i wołka zbożowego (*Sitophilus granarius*). Aktywność deterentną soli zawierających dłuższe podstawniki alkilowe określono jako dobrą lub bardzo dobrą.

Cieczami jonowymi nazywamy związki składające się wyłącznie z jonów i pozostające w stanie płynnym w temperaturze 100 °C. Są one atrakcyjną tematyką prac naukowych oraz badawczo-rozwojowych w XXI wieku, między innymi dlatego, iż ich właściwości mogą być łatwo modyfikowane poprzez zmianę długości łańcucha alkilowego. Czyni je to interesującym kierunkiem badań w przypadku związków mających wykazywać aktywność biologiczną. Znajdują one zastosowanie między innymi w farmakologii, produkcji środków ochrony roślin oraz jako katalizatory lub rozpuszczalniki. Znaczna większość cieczy jonowych charakteryzuje się bardzo niską prężnością par, łatwą biodegradowalnością, niską palnością oraz stabilnością termiczną. Cechy te czynią je środkami bezpiecznymi w użyciu. Ponadto doskonale wpisują się one w popularny w dzisiejszych czasach trend zrównoważonego rozwoju według zasad „zielonej chemii" [1-3].

Aktywność deterentna to zdolność substancji chemicznej do hamowania pobierania pokarmu przez owady bez negatywnego wpływu na ich organizm. Pozwala to na ochronę zebranych plonów przy minimalnym wpływie na środowisko naturalne [4]. Ponadto wykazują one selektywność działania, dzięki czemu można otrzymać antyfidanty skuteczne przeciwko szkodnikom, a nieaktywne wobec owadów pożytecznych. Powyższe cechy stanowią o przewadze deterentów pokarmowych nad pestycydami w ochronie zebranych plonów. Co więcej, „słodkie" ciecze jonowe charakteryzują się mniejszą toksycznością od analogicznych cieczy jonowych o anionie nieorganicznym, co jest dodatkowym atutem w przypadku ochrony produktów spożywczych [5].

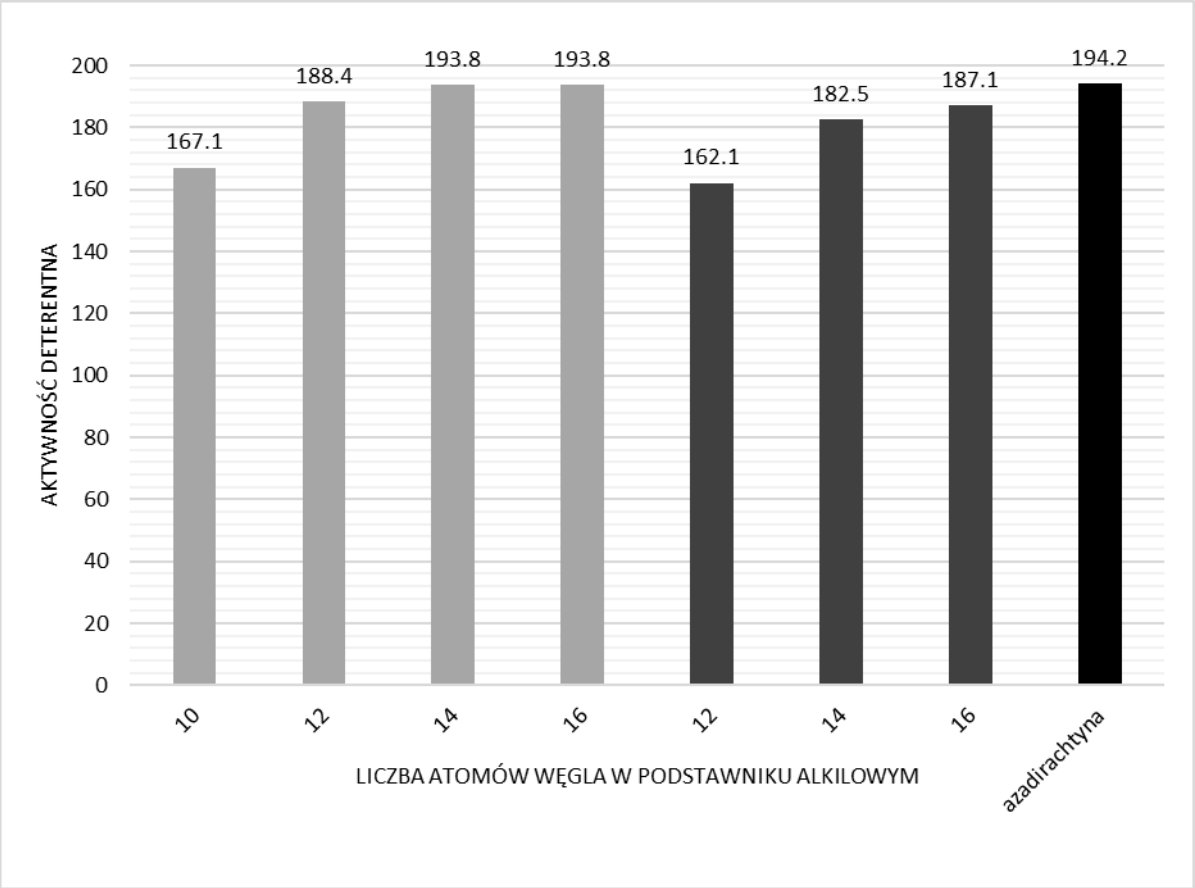
W toku badań uzyskano dwa szeregi homologiczne cieczy jonowych z kationem alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowym i anionami pochodzącymi od syntetycznych zamienników cukru – acesulfamu K oraz sacharyny (Rys. 1). Reakcję wymiany anionu prowadzono w łagodnych warunkach temperaturowych (20 °C), używając metanolu w roli rozpuszczalnika.



Rysunek 1. Wzór ogólny otrzymanych soli.

Użyte substancje słodzące charakteryzują się łatwą dostępnością na całym świecie oraz są dopuszczone do stosowania w produktach spożywczych. Są one nietoksyczne, a ich aniony nie stanowią niebezpieczeństwa dla środowiska naturalnego. Opracowane w toku badań metody syntezy charakteryzują się wysoką wydajnością oraz czystością produktów. Ponadto rozpuszczalniki użyte w syntezie nie obciążają ekosystemu oraz mogą być poddane regeneracji.

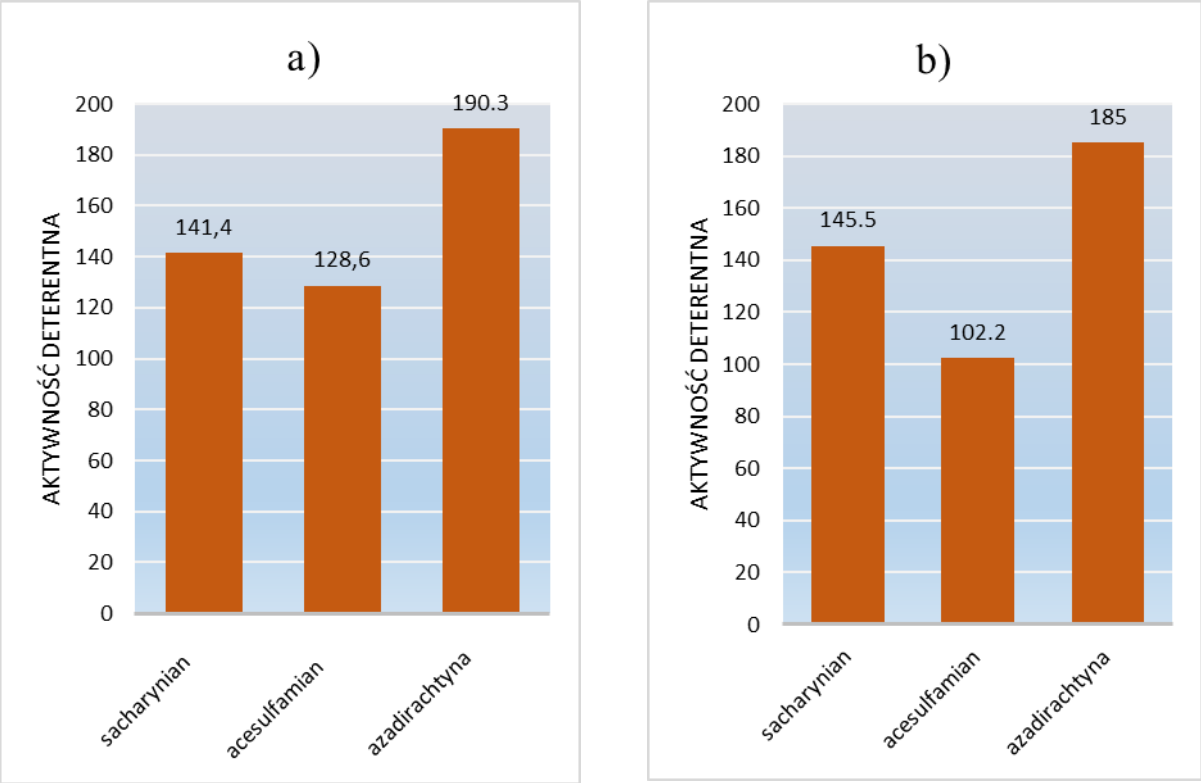
Większość dostępnych obecnie deterentów to substancje naturalne, lecz ich cena oraz trudności w syntezie sprawiają, że produkcja nie jest w stanie pokryć zapotrzebowania światowego rolnictwa na antyfidanty. Naturalnym deterentem posiadającym bardzo silną aktywność jest azadirachtyna pozyskiwana z miodli indyjskiej (*Azadirachta indica* L.). Sole posiadające w strukturze kationu długi podstawnik alkilowy dorównywały azadirachtynie pod względem aktywności deterentnej, co w połączeniu z łatwością produkcji oraz niską ceną reagentów czyni słodkie ciecze jonowe substancjami o znacznym potencjale aplikacyjnym.



Rysunek 4. Porównanie aktywności deterentnej sacharynianów (jasnoszary), acesulfamianów (ciemnoszary) i azadirachtyny (czarny) wobec larw skórka zbożowego.

Dodatkowo otrzymane związki charakteryzują się wysokim powinowactwem do rozpuszczalników polarnych takich jak woda, co daje możliwość łatwego dostosowania ich do formy użytkowej oraz pozwala na łatwe odmycie ze zmagazynowanych plonów.

Analiza wyników badań aktywności deterentnej wskazuje, iż otrzymane ciecze jonowe bardzo dobrze powstrzymują żerowanie larw skórka zbożowego (*Trogoderma granarium* Ev.), w znacznym stopniu wpływają też na osobniki dorosłe trojszyka ulca (*Tribolium confusum*) oraz wołka zbożowego (*Sitophilus granarius*), choć w mniejszym stopniu niż azadirachtyna (Rys. 2 i 3).



Rysunek 3. Porównanie właściwości deterentnej soli z podstawnikiem heksadecylowym oraz azadirachtyny wobec osobników dorosłych wołka zbożowego (a) oraz trojszyka ulca (b).

Literatura:

[1] T. Klejdysz, B. Łęgosz, D. Czuryszkiewicz, K. Czerniak, J. Pernak (2016) *Biobased ionic liquids with abietate anion*, ACS Sustainable Chemistry and Engineering 4(12):6543-6550
[2] http://esi-topics.com/ionic-liquids [dostęp: 17.10.2017]
[3] P.T. Anastas, J.C. Warner (1998) *Green chemistry: theory and practice*, Oxford University Press: New York
[4] J. Nawrot, J. Pernak, A. Prądzyńska (2007) *Nowe deterenty pokarmowe owadów*, patent PL 212597B1
[5] J. Pernak, K. Wasiński, T. Praczyk, J. Nawrot, A. Cieniecka-Rosłonkiewicz, F. Walkiewicz, K. Materna (2012) *Sweet ionic liquids-cyclamates: Synthesis, properties, and application as feeding deterrents*, Science China Chemistry 55:1532-1541

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

WPŁYW SURFAKTANTÓW ZAWIERAJĄCYCH RESZTY CUKROWE NA MIKROORGANIZMY ŚRODOWISKOWE

Justyna Stawik*, Agata Zdarta, Amanda Pacholak, Wojciech Smułek, Ewa Kaczorek

Zakład Chemii Organicznej, Instytut Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: justyna.poltoraczyk@gmail.com*

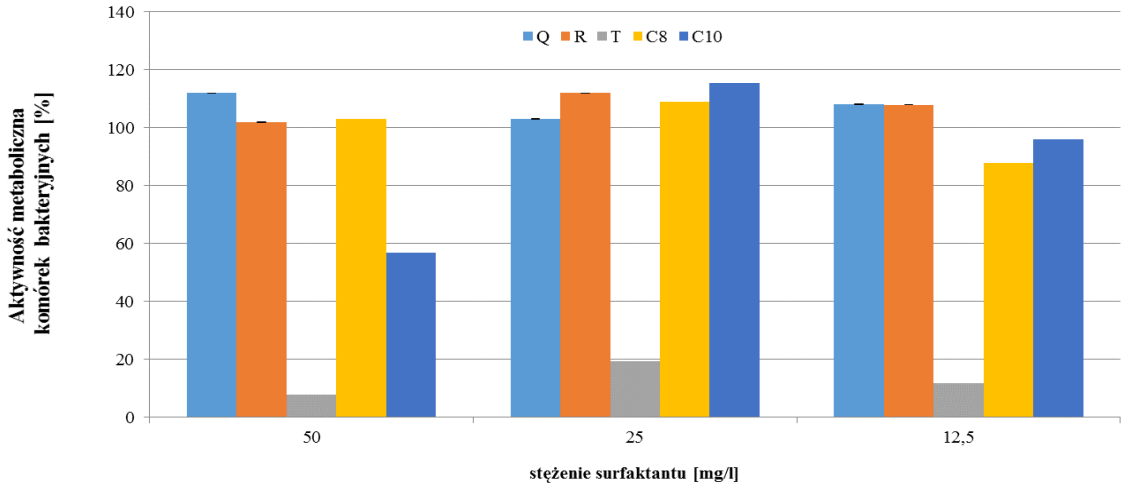
Abstrakt: Nadmierny konsumpcjonizm oraz rosnące zanieczyszczenie środowiska powodują, że w różnych gałęziach przemysłu coraz częściej wykorzystuje się substancje pochodzenia naturalnego czy biomateriały. Również w przypadku surfaktantów widoczny jest trend zastępowania surfaktantów syntetycznych, surfaktantami pochodzenia naturalnego, w tym zawierającymi reszty cukrowe. Niniejsza praca badawcza przedstawia charakterystykę tych związków oraz ich wpływ na mikroorganizmy środowiskowe. Zaprezentowane wyniki świadczą o mniejszej toksyczności i mniej szkodliwym wpływie surfaktantów pochodzenia naturalnego na bakterie środowiskowe. Biorąc pod uwagę zbliżone właściwości powierzchniowo czynne badanych naturalnych i syntetycznych surfaktantów, można stwierdzić że surfaktanty syntezowane w oparciu o reszty cukrowe pochodzenia naturalnego są obiecującą alternatywą dla surfaktantów tworzonych na bazie substratów petrochemicznych.

Zapotrzebowanie na związki powierzchniowo czynne (w tym m.in. surfaktanty), które używane są jako np. kosmetyki, detergenty lub emulgatory, w latach kolejnych będzie sukcesywnie wzrastać. Ich wartość rynkowa w 2021 r. prognozowana jest na około 40 mld USD [1]. Najczęściej wykorzystywanymi są surfaktanty syntetyczne, pozyskiwane głównie z substratów ropopochodnych, które charakteryzują się bardzo długim czasem rozkładu i zdolnością kumulacji w środowisku [2]. Alternatywnym rozwiązaniem jest wykorzystanie surfaktantów pochodzących z roślin i mikroorganizmów, jednak badania prowadzone nad pozyskiwaniem biosurfaktantów wskazują na stosunkowo niską efektywność produkcji [3]. Pomimo to przewidywany jest dalszy 4,3% wzrost produkcji biosurfaktantów do roku 2020 ze względu na ich niską toksyczność dla środowiska oraz fakt, że wpisują się ze swoimi właściwościami w obecnie panujący na świecie eko-trend [4]. Równocześnie cały czas poszukuje się nowych rozwiązań, które zarówno będą proekologiczne (mając na uwadze troskę o środowisko), efektywne oraz pozwolą uzyskać surfaktanty o podobnych właściwościach emulgujących do surfaktantów syntetycznych. Dlatego też coraz większą uwagę skupia się na surfaktantach zawierających reszty cukrowe, syntetyzowanych w oparciu o naturalne substraty [5]. Ich produkcja bazuje na zasadzie zrównoważonego rozwoju, wykorzystując surowce naturalne i odnawialne. Surfaktanty zawierające ugrupowania cukrowe łączą w sobie zalety surfaktantów syntetycznych i naturalnych, jednak ich właściwości nie zostały jeszcze w pełni scharakteryzowane [6].

Surfaktanty zawierające ugrupowania cukrowe to zróżnicowana grupa związków, z których najważniejsze znaczenie mają przede wszystkim surfaktanty niejonowe. Mogą one być wyizolowane ze środowiska naturalnego, jak np. „*fatty acid surfactants*” otrzymane z kwasu oleinowego z żywicy miękkiej pochodzącej z drzew iglastych, jednakże bardziej ekonomiczna i opłacalna jest ich synteza na drodze chemicznej [6,7,8]. Surfaktanty posiadają zdolność modyfikowania napięcia powierzchniowego cieczy, w której są rozpuszczone. Właściwość tą zawdzięczają swojej amfifilowej budowie - cząsteczka surfaktantu złożona jest z 2 części: hydrofobowej oraz hydrofilowej, która w przypadku ww. grupy surfaktantów stanowi jedną lub więcej jednostek cukrowych (glukoza, maltoza, mannoza, galaktoza, bądź

każda inna jednostka cukrowa) [9,10]. Mnogość dostępnych rodzajów surowców cukrowych, ich liczba (reszt cukrowych) w cząsteczce tensydu oraz rodzaj połączenia części hydrofilowej cząsteczki z częścią hydrofobową warunkują szeroki potencjał aplikacyjny tej klasy surfaktantów oraz różne właściwości użytkowe [6,11]. W zależności od konfiguracji jednostek cukrowych w cząsteczce glikozydu, krytyczne stężenie micelarne (CMC) może przyjmować wartości w zakresie 10–32mM [12]. Część hydrofobową cząsteczki stanowi zazwyczaj pojedynczy łańcuch alkilowy, układ steroidowy lub terpenowy [13,14]. Grupa hydrofilowa z hydrofobową połączona jest najczęściej przez grupy takie jak: eterowa, estrowa, aminowa, amidowa lub wiązania tioeterowe, acetalowe lub uretanowe [6,13,15].

Surfaktanty z ugrupowaniem cukrowym pochodzenia naturalnego stanowić więc mogą skuteczną alternatywę dla toksycznych dla środowiska surfaktantów syntetycznych. Odpowiednio je projektując i syntetyzując, uzyskać można wiele nowych rodzajów surfaktantów o określonych parametrach [5]. Dlatego celem prowadzonych badań była charakterystyka właściwości surfaktantów zawierających reszty cukrowe oraz określenie ich wpływu na wzrost i właściwości mikroorganizmów środowiskowych występujących w osadzie czynnym oczyszczalni ścieków i wodach powierzchniowych. Do badań wykorzystano 2 surfaktanty pochodzenia naturalnego zawierające kolejno: osiem oraz dziesięć atomów węgla w cząsteczce, 1 surfaktant pochodzenia roślinnego (wyizolowany z drzewa *Quillaja saponaria;* dostępny komercyjnie), 1 surfaktant pochodzenia mikrobiologicznego (ramnolipid; dostępny komercyjnie) oraz 1 surfaktant syntetyczny (Triton X-100). Przeprowadzono testy toksyczności badanych związków w różnych stężeniach w stosunku do szczepów *Aeromonas hydrophila*, *Aeromonas sobria* oraz *Achromobacter denitrificans* wykorzystując test MTT określający aktywność metaboliczną komórek bakteryjnych. Ponadto wykonano badania z wykorzystaniem fioletu krystalicznego mające na celu określenie zaburzeń przepuszczalności błony komórkowej bakterii mogących wystąpić na skutek dodawanych związków powierzchniowo czynnych. Przeanalizowano również hydrofobowości powierzchni komórek w hodowlach bakteryjnych w porównaniu z wzorcem. Przeprowadzone badania wykazały, że komórki szczepów bakteryjnych w obecności surfaktantów pochodzenia naturalnego wykazywały podobną aktywność metaboliczną – przeżywalność komórek bakteryjnych oscylowała na poziomie 80-100% aktywności komórek w próbie kontrolnej i nie zależała bezpośrednio od stężenie użytego surfaktantu pochodzenia naturalnego. Z kolei cytotoksycznie na bakterie zadziałał surfaktant syntetyczny – Triton X-100, w obecności którego aktywność metaboliczna komórek spadła do poziomu poniżej 20%.



Rysunek 1. Aktywność metaboliczna komórek bakteryjnych [%] szczepu Aeromonas hydrophila określona na podstawie wyników testu MTT (24 h) dla 3 wartości stężenia surfaktantów: Q – Quillaja, R – ramnolipidy, T – Triton X-100, C8 – surfaktant zawierający 8 atomów węgla, C10 – surfaktant zawierający 10 atomów węgla. Próba kontrolna (bez dodatku surfaktantu) stanowiła 100%.

Wyniki badań pokazują również, że struktura błony komórkowej bakterii uległa licznym modyfikacjom. Błona komórkowa mikroorganizmów hodowanych z dodatkiem surfaktantów pochodzenia naturalnego wyróżniała się wyższą przepuszczalnością niż bakterii hodowanych z dodatkiem Tritonu X-100, co świadczyć może również o mniejszej toksyczności surfaktantów pochodzenia naturalnego oraz ich zdolności do wbudowywania się w błonę komórkową bakterii. Na podstawie powyższych wyników badań można więc przypuszczać, że stosowanie surfaktantów pochodzenia naturalnego jako substytutów syntetycznych surfaktantów jest rozwiązaniem pro-ekologicznym.

Badania zostały sfinansowane ze środków Politechniki Poznańskiej przyznanych na podstawie wniosku 03/32/DSMK/0721

Literatura:

[1] http://www.acmite.com/brochure/Brochure-Global-Surfactant-Market-Report.pdf (dostęp 27.10.2017)
[2] R. Zieliński (2000) *Surfaktanty. Towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*, wyd. Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań.
[3] M. Fakruddin (2012) *Biosurfactant: Production and Application*, Journal of Petroleum and Environmental Biotechnology 3:124-128
[4] http://grandviewresearch.com/press-release/global-biosurfactants-market [dostęp 27.10.2017]
[5] K. Michocka (2012) *Otrzymywanie i właściwości użytkowe nowych surfaktantów z ugrupowaniem cukrowym*, Praca doktorska, Wydział Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, Poznań
[6] P.S. Piispanen, M. Persson, P. Claesson, T. Norin (2004) *Surface properties of surfactants derived from natural products. Part 1: Syntheses and structure/property relationships – Solubility and emulsification*, Journal of Surfactants and Detergents 7(2):147-159
[7] K. Holmberg (2001) *Natural surfactants*, Current Opinion in Colloid & Interface Science Journal 6:148-159
[8] G. Chen, Z. Li, L. Chen, S. Ji, W. Shen (2017) *Synthesis and properties of alkyl α-D-galactopyranoside*, Journal of Dispersion Science and Technology 38:506-514
[9] R. Zieliński (2009) *Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania*, wyd. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań
[10] T. Gaudin, P. Rotureau, I. Pezron, G. Fayet (2017) *Conformations of n-alkyl-α/β-D-glucopyranoside surfactants: Impact on molecular properties*, Computational and Theoretical Chemistry 1101:20–29
[11] E. Söderlind, M. Wollbratt, Ch. von Corswant (2003) *The usefulness of sugar surfactants as solubilizing agents in parenteral formulations*, International Journal of Pharmaceutics 252:61-71.
[12] J. Schmidt-Lassen, T. K Lindhorst (2014) *Exploring the meaning of sugar configuration in a supramolecular environment: comparison of six octyl glycoside micelles by ITC and NMR spectroscopy*, MedChemComm 5:1218-1226.
[13] C. Stubenrauch (2001) *Sugar surfactants – aggregation, interfacial, and adsorption phenomena*, Current Opinion in Colloid & Interface Science 6:160-170.
[14] R. Hashim, A. Sugimura, H. Minamikawa, T. Heidelberg (2012) *Nature-like synthetic alkyl branched-chain glycolipids: A review on chemical structure and self-assembly properties*, Liquid Crystals 39:1-17
[15] C.C. Ruiz (2009) *Sugar-based surfactants. Fundamentals and applications*, Surfactant Science Series 143, wyd. CRC Press.

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

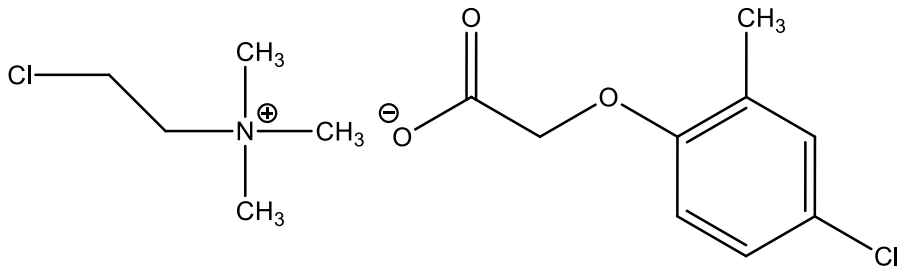
BICYKLICZNE CIECZE JONOWE JAKO ŚRODKI OCHRONY ROŚLIN

Konrad Stęsik, Tomasz Rzemieniecki, Michał Niemczak, Damian Kaczmarek, Anna Turguła*

Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
**e-mail: anna.turgula@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Herbicydowe ciecze jonowe stanowią interesującą klasę związków ze względu na rosnące zapotrzebowanie na nowe środki ochrony roślin. W literaturze naukowej istnieje wiele przykładów związków o licznych właściwościach biologicznych, których struktura oparta jest na monoalkilowej pochodnej 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO). W toku badań opracowano efektywną metodę syntezy nowych bicyklicznych herbicydowych cieczy jonowych, w których źródłem kationu jest alkilowa pochodna DABCO, a anion pochodzi od kwasu herbicydowego. Struktury otrzymanych związków potwierdzono przy użyciu metod spektroskopowych (^{1}H NMR oraz ^{13}C NMR). Aktywność herbicydową uzyskanych związków zbadano w warunkach szklarniowych na pospolitych chwastach występujących w uprawach rolnych.

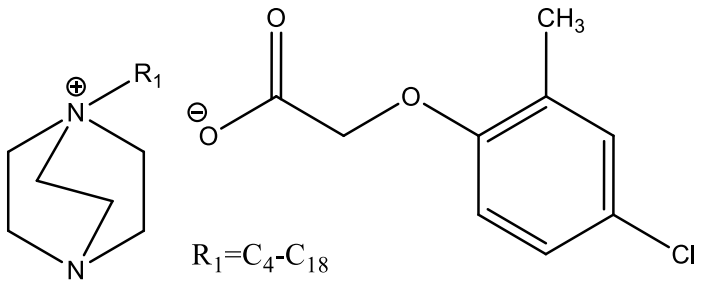
Ciecze jonowe (ang. *ionic liquids,* ILs) możemy podzielić na trzy generacje. Każda z generacji określa ściśle właściwości związków należących do niej, które warunkowane są przez struktury kationu i anionu [1]. Poszukiwanie alternatywnych środków ochrony roślin o mniejszej toksyczności i większej efektywności działania, doprowadziło do odkrycia herbicydowych cieczy jonowych (ang. *herbicidal ionic liquids,* HILs). Herbicydowe ciecze jonowe pojawiły się w literaturze naukowej po raz pierwszy w 2011 roku i należą do III generacji cieczy jonowych (Rys. 1), charakteryzujących się aktywnością chwastobójczą m.in. względem pospolitych chwastów dwuliściennych obecnych w uprawach rolnych [2].



Rysunek 1. Przykładowa struktura HILs z anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym [2].

Bicykliczne związki z grupy amin, o długołańcuchowym podstawniku przy jednym z dwóch atomów azotu, wykazują właściwości biologiczne, co stanowi interesujący obszar badań. Jednym z takich przykładów mogą być czwartorzędowe sole 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu charakteryzujące się właściwościami przeciwwirusowymi i przeciwpasożytniczymi. Ponadto stwierdzono wpływ tych związków na regulację kanałów jonowych mięśnia sercowego oraz układu nerwowego [3]. W literaturze istnieją także przykłady związków o strukturze opartej na długołańcuchowej alkilowej pochodnej DABCO, które wykazały aktywność bakteriobójczą i bakteriostatyczną zarówno względem bakterii gram dodatnich, jak i gram ujemnych [4]. Monoalkilowy czwartorzędowy kation 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu ze względu na swoje amfifilowe właściwości może być klasyfikowany jako surfaktant [5], a także jest jednym z substratów w procesie otrzymywania syntetycznych rybonukleaz, które są odpowiedzialne m.in. za rozkład RNA w komórce, a w procesie transkrypcji biorą udział w hydrolizie wiązań fosfodiestrowych pierwotnych transkryptów [6].

Głównym celem niniejszych badań było uzyskanie efektywnej metody otrzymywania nowych herbicydowych cieczy jonowych, zawierających kation będący monoalkilową pochodną 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu oraz anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy (Rys. 2).



Rysunek 2. 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu

Nowe herbicydowe ciecze jonowe zaprezentowane na rysunku 2 uzyskano na drodze trójetapowej syntezy. Związki otrzymano z wysoką wydajnością przekraczającą 85%, a ich struktury potwierdzono przy użyciu metod spektroskopowych (^{1}H NMR oraz ^{13}C NMR). Stwierdzono, że w deuterowanym metanolu obecność czwartorzędowanego kationu bicyklicznego powoduje odsłanianie atomów wodoru w strukturze heterocyklicznej przy przesunięciach σ ppm = 3,1–3,2 (m, 6H) oraz 3,3–3,4 (m, 6H).
Nowe herbicydowe ciecze jonowe posiadają szeroki potencjał aplikacyjny, ze względu na dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych polarnych aprotycznych: octanie etylu, acetonie czy DMSO, a także w rozpuszczalnikach polarnych protycznych: wodzie, metanolu czy izopropanolu. Zbadano aktywność biologiczną uzyskanych związków w warunkach szklarniowych i zauważono, że otrzymane ciecze jonowe wykazują wyższą aktywność herbicydową od handlowo dostępnego środka chwastobójczego wobec rzepaku ozimego i chabra bławatka przy zastosowaniu mniejszej dawki substancji aktywnej.

Literatura:

[1] W.L. Hough, M. Śmiglak, H. Rodriguez, R.P. Śwatłoski, S.K. Spear, D.T. Daly, J. Pernak, J.E. Grisel, R.D. Carliss, M.D. Soutullo, J.H. Jr. Davis., R.D. Rogers (2007) *The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients*, New Journal of Chemistry 31:1429-1436.
[2] J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk (2011) *Ionic liquids with herbicidal anions*, Tetrahedron 67:4838-4844
[3] R. Engel, J.L.I. Rizzo, C. Rivera, M. Ramirez, M.L. Huang, B. Klaritchvrana, J.F. Engel (2009) *Polycations. 18. The synthesis of polycationic lipid materials based on the diamine 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane*, Chemistry and Physics of Lipids 158:61-69
[4] L.A. Yarinich, E.A. Burakova, B.A. Zakharov, E.V. Boldyreva, I.N. Babkina, N.V. Tikunova, V.N. Silnikov (2015) *Synthesis and structure-activity relationship of novel 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane derivatives as potent antimicrobial agents*, European Journal of Medicinal Chemistry 95:563-573
[5] T.N. Pashirova, E.P. Zhiltsova, R.R. Kashapov, S.S. Lukashenko, A.I. Litvinov, M.K. Kadirov, L.Y. Zakharova, A.I. Konovalov (2010) *Supramolecular systems: based on 1-alkyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane bromides*, Russian Chemical Bulletin, International Edition 59:1745-1752
[6] E.A. Burakova, V.N. Silnikov (2004) *Molecular design of artificial ribonucleases using electrostatic interaction*, Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids 23:915-920

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

MATERIAŁY HYBRYDOWE Al_2O_3-LIGNINA JAKO FUNKCJONALNE NAPEŁNIACZE DO ŻYWIC TERMOUTWARDZALNYCH

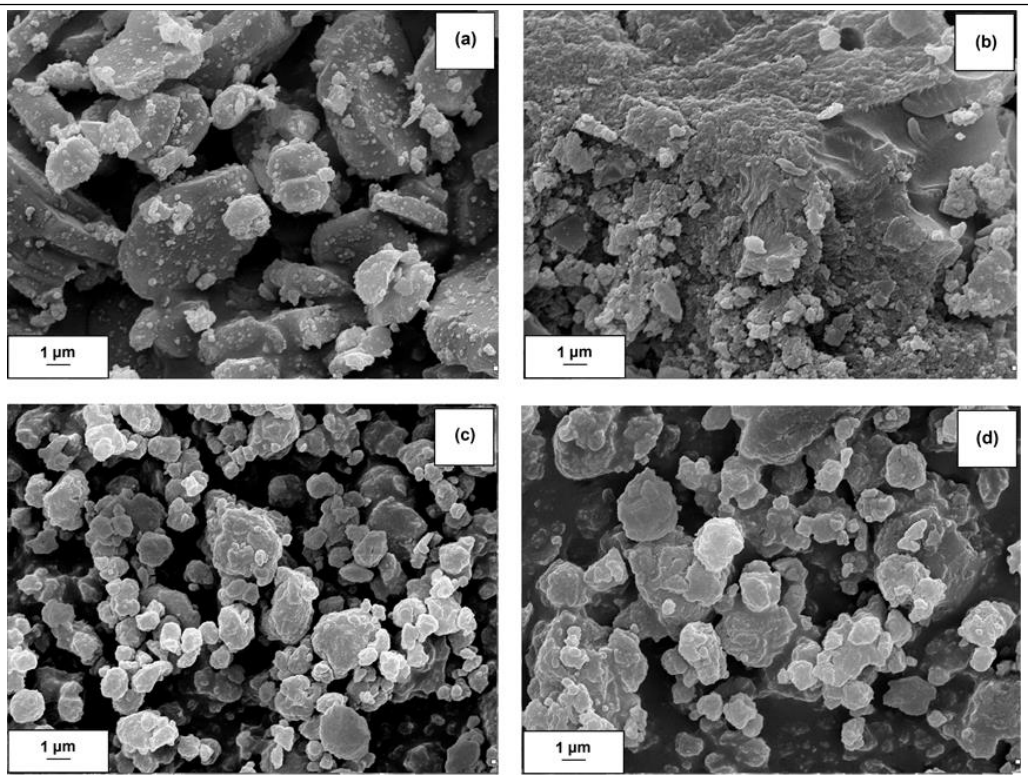
Artur Jamrozik[1,2], Beata Strzemiecka[1*], Łukasz Klapiszewski[1], Adam Voelkel[1], Teofil Jesionowski[1]

[1] *Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2] *Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii, ul. Umultowska 89 C, 61-614 Poznań*
** e-mail: Beata.Strzemiecka@put.poznan.pl*

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono sposób otrzymywania materiałów hybrydowych Al_2O_3-lignina, które mogą być potencjalnie zastosowane jako napełniacze do żywic termoutwardzalnych, takich jak żywice fenolowo-formaldehydowe. W ramach przeprowadzonych badań dokonano oceny morfologicznej otrzymanych materiałów hybrydowych za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Ponadto wykonano obrazy SEM modelowych kompozytów składających się z żywicy fenolowo-formaldehydowej typu nowolakowego oraz rezolowego, ziarna korundowego oraz napełniacza Al_2O_3-lignina. Przyjęto hipotezę, że zastosowanie nowatorskiego napełniacza Al_2O_3-lignina ograniczy emisję fenolu oraz formaldehydu z kompozytów na bazie żywic fenolowych. Hipotezę tę potwierdzono za pomocą analizy ilościowej emitowanego fenolu oraz formaldehydu z nowolaku oraz rezolu a także układów tychże żywic z funkcjonalnymi napełniaczami hybrydowymi za pomocą analizy fazy nadpowierzchniowej sprzężonej z chromatografią gazową.

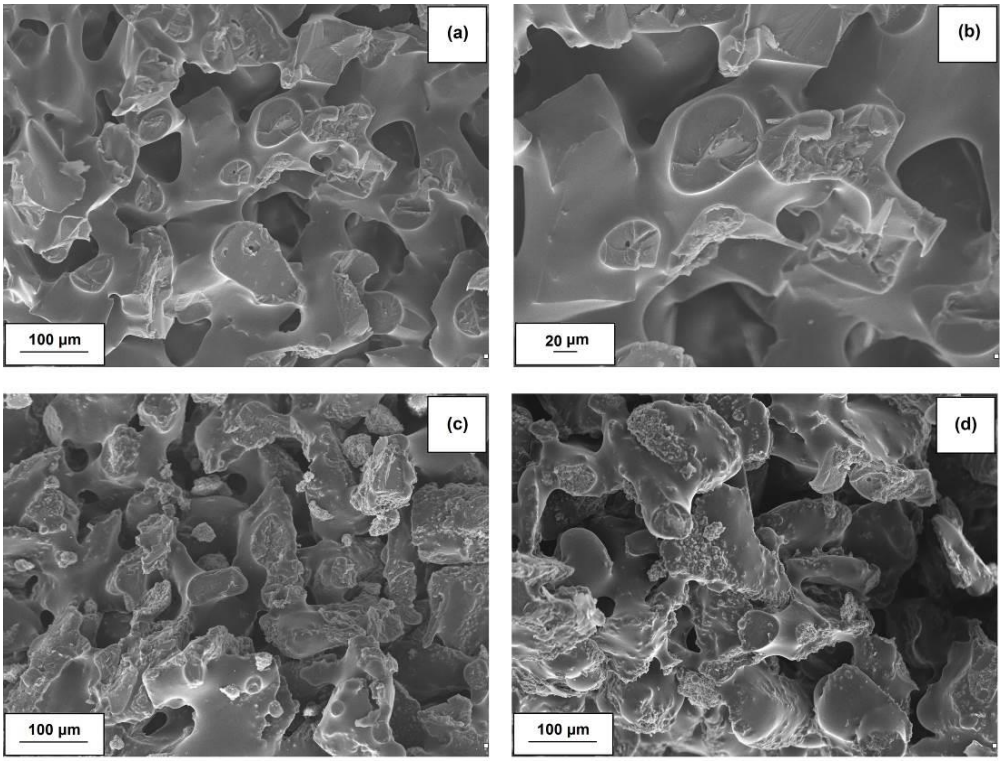
W ostatnich kilkunastu latach podejmowane są próby wykorzystania ligniny do produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych ze względu na podobieństwo struktury chemicznej tych dwóch polimerów [1]. Żywice fenolowo-formaldehydowe stosowane są do produkcji m.in. narzędzi ściernych ze względu na ich wysoką odporność termiczną, odpowiednie właściwości mechaniczne, a także niską cenę. Największą wadą żywic fenolowych jest emisja szkodliwych związków, głównie fenolu i formaldehydu. Ten aspekt ekologiczny inicjuje rozwój badań nad zastosowaniem ligniny w tychże żywicach, zarówno jako substytut fenolu na etapie syntezy, jak również jako alternatywa dla żywic fenolowych w kompozytach na ich bazie. Wyzwaniem jest otrzymanie kompozytu z zastosowaniem ligniny o zadowalających właściwościach mechanicznych [2, 3]. Oczekuje się, że zastosowanie materiału hybrydowego Al_2O_3-lignina jako napełniacza może poprawić właściwości mechaniczne produktu końcowego. Bardzo ważnym aspektem podjęcia badań nad zastosowaniem hybryd Al_2O_3-lignina jako napełniacza jest ich zwiększona stabilność termiczna. Założono, że dzięki zwiększonej stabilności termicznej układu Al_2O_3-lignina w stosunku do samej ligniny zastosowanie go do kompozytów z żywic fenolowych może przyczynić się do redukcji emisji szkodliwych związków do atmosfery, takich jak fenol czy formaldehyd [3].

Nowatorskie funkcjonalne materiały hybrydowe Al_2O_3-lignina przygotowano poprzez intensywne mieszanie mechaniczne tlenku glinu (Sigma-Aldrich, USA) i ligniny krafta (Sigma-Aldrich, USA). Na 8 części wagowych ligniny użyto odpowiednio 1, 2, 4 i 6 części wagowych Al_2O_3. Mieszanie przeprowadzono z wykorzystaniem młynka planetarnego kulowego Pulverisette 6 Classic Line (Fritsch, Niemcy). Proces mieszania prowadzono przez 6 h, a aby zapobiec przegrzaniu układu młyn automatycznie był wyłączany co 2 h na 5 min. Następnie otrzymany materiał przesiewano w celu uzyskania jednorodnej granulacji. Mikrostrukturę otrzymanych materiałów Al_2O_3-lignina oceniono za pomocą obrazów wykonanych skaningowym mikroskopem elektronowym EVO40 (Zeiss, Niemcy).



Rysunek 1. Obrazy SEM ligniny (a), Al_2O_3 (b) oraz otrzymanych materiałów hybrydowych Al_2O_3-lignina o stosunku wagowym 1:8 (c) oraz 6:8 (d).

Na obrazach SEM (Rys. 1) można zaobserwować, że układ hybrydowy Al_2O_3-lignina o stosunku wagowym 6:8 ma większą tendencję do tworzenia struktur agregatowych oraz aglomeratowych. Tworzenie tychże struktur nie wpływa jednak znacząco na charakter homogeniczny kompozytu z żywicami fenolowymi oraz materiałem ściernym z dodatkiem korundu (Rys. 2).



Rysunek 2. Obrazy SEM kompozytu nowolak + elektrokorund + rezol (a i b) oraz nowolak + elektrokorund + rezol + napełniacz Al_2O_3-lignina o stosunku wagowym składników 1:8 (c) i 6:8 (d).

Bardzo istotną częścią prezentowanych badań była analiza emisji fenolu oraz formaldehydu z żywicy nowolakowej i rezolowej, a także ich kompozytów z ligniną oraz materiałem hybrydowym Al_2O_3-lignina. Pomiar przeprowadzono za pomocą aparatu HS-GC (automatyczny *headspace* (HS) TurboMatrix HS 40 sprzężonego z chromatografem gazowym (GC) Clarus 580, PerkinElmer, USA). System GC został wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny i kolumnę kapilarną Elite-5 (30 m x 0,25 mm, PerkinElmer, USA). *Headspace* statyczny został przeprowadzony w temperaturze 180 °C, temperatura linii transferowej wynosiła 200 °C, a kolumny 210 °C, gazem nośnym był hel (objętościowe natężenie przepływu wynosiło 2 mL/min). Wszystkie badane próbki składały się z: 0,95 g żywicy nowolakowej (LERG S.A., Polska), 0,2 g rezolu (LERG S.A., Polska) i 0,35 g badanego napełniacza (ligniny krafta lub Al_2O_3-lignina (w stosunku wagowym 4:8). Próbką odniesienia był układ żywic w podanych wyżej ilościach ze standardowym napełniaczem (naturalnym zeolitem).
Ilość wydzielonego fenolu oraz fomaldehydu w czasie 5 min w 180 °C z badanych układów oceniono na podstawie wielkości powierzchni pików otrzymanych dla w/w związków. Wyniki przedstawiono w Tabelach 1 i 2. Emisja HCHO z układu z hybrydą Al_2O_3-lignina jest nieco mniejsza niż dla układu z ligniną i na podobnym poziomie jak dla kompozycji z zeolitem. Natomiast zastosowanie Al_2O_3-lignina do kompozycji na bazie żywic fenolowych znacząco ograniczyło emisję fenolu.

Tabela 1. Wartość powierzchni piku dla emitowanego formaldehydu z badanych kompozytów.

Próbka	**Powierzchnia piku, S_{peak} [µV·s]**
Rezol + nowolak + lignina krafta	$2{,}73 \cdot 10^6 \pm 0{,}18 \cdot 10^6$
Rezol + nowolak + Al_2O_3-lignin (4:8)	$2{,}24 \cdot 10^6 \pm 0{,}18 \cdot 10^6$
Rezol + nowolak + zeolit naturalny	$2{,}05 \cdot 10^6 \pm 0{,}20 \cdot 10^6$

Tabela 2. Wartość powierzchni piku dla emitowanego fenolu z badanych kompozytów.

Próbka	**Powierzchnia piku, S_{peak} [µV·s]**
Rezol + nowolak + lignina krafta	$5{,}49 \cdot 10^6 \pm 0{,}40 \cdot 10^6$
Rezol + nowolak + Al_2O_3-lignin (4:8)	$3{,}47 \cdot 10^6 \pm 0{,}31 \cdot 10^6$
Rezol + nowolak + zeolit naturalny	$4{,}86 \cdot 10^6 \pm 0{,}45 \cdot 10^6$

Prezentowane w niniejszej pracy wyniki wskazują, że zastosowanie napełniacza hybrydowego Al_2O_3-lignina do żywic fenolowo-formaldehydowych daje homogeniczny kompozyt, który charakteryzuje się ograniczoną emisją fenolu. Należy wspomnieć ponadto, że materiał hybrydowy z dodatkiem ligniny charakteryzuje się wyższą stabilnością termiczną niż czysta lignina, co jest niezwykle ważne w zastosowaniach w narzędziach ściernych, pracujących w trudnych warunkach.

Badania zrealizowane zostały w ramach projektu badawczego OPUS 8 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki nr DEC-2014/15/B/ST8/02321

Literatura:

[1] A. Gardziella, L.A. Pilato, A. Knop (2000) *Phenolic resins. Chemistry, applications, standardization, safety and ecology*, Springer-Verlag, Berlin
[2] A.Y. Kharade, D.D. Kale (1998) *Effect of lignin on phenolic novolak resins and moulding powder*, European Polymer Journal 34:201-205
[3] S. Hattali, A. Benaboura, S. Dumarçay, P. Gérardin (2005) *Evaluation of alfa grass soda lignin as a filler for novolak molding powder*, Journal of Applied Polymer Science 97:1065-1068

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

ZASTOSOWANIE SZCZEPÓW Z GATUNKU *ISARIA FARINOSA* W BIOTRANSFORMACJACH ZWIĄZKÓW STEROIDOWYCH

Jordan Sycz[1*], Natalia Hoc[1], Jakub Grzeszczuk[2], Ewa Kozłowska[1], Tomasz Janeczko[1]

[1] *Katedra Chemii, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. C. K. Norwida 25, 50-375 Wrocław*
[2] *Katedra Ochrony Roślin, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Plac Grunwaldzki 24a, 50-363 Wrocław*
[*]*e-mail: jordansycz@gmail.com*

Abstrakt: W pracy użyto dwunastu szczepów z gatunku *Isaria farinosa* do transformacji sześciu związków steroidowych. Sprawdzono wpływ budowy substratu na stereoselektywność hydroksylacji produktów.

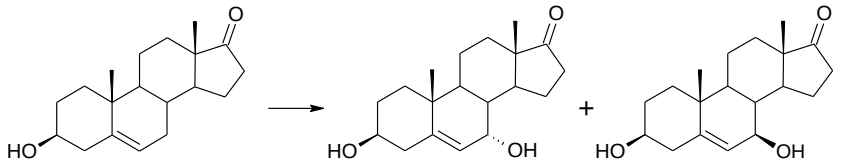
Rysunek 1. Koremia grzyba porastające hodowle badanego szczepu. ©Tomasz Janeczko

Rysunek 2. Truchło ćmy przerośnięte strzępkami grzyba z gatunku *Isaria farinosa*. ©Jakub Grzeszczuk

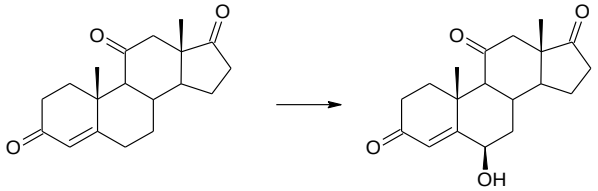
Isaria farinosa należy do grupy entomopatogennych grzybów strzępkowych wykorzystywanych na szeroką skalę jako biologiczny środek kontroli szkodników. Swą wysoką wirulencję zawdzięcza aktywności enzymów takich jak chitynazy, lipazy czy proteazy. Szczepy z tego gatunku są izolowane ze stawonogów[1].

W przeprowadzonych badaniach użyto dwunastu szczepów grzybów strzępkowych z gatunku *I. farinosa* wykorzystując je jako biokatalizatory transformacji związków steroidowych. Pierwszym z nich był dehydroepiandrosteron (DHEA), naturalny hormon produkowany z cholesterolu w korze nadnerczy człowieka. Związek ten w organizmie ludzkim przekształcany jest do kolejnych pochodnych o specyficznej aktywności metabolicznej. Wszystkie zastosowane szczepy przekształciły DHEA z dużą wydajnością do 7α- oraz 7*β*-hydroksypochodnych, związków o udowodnionym działaniu antyglikokortykoidowym, co może być wykorzystane w leczeniu nowotworów lub choroby Alzheimera.

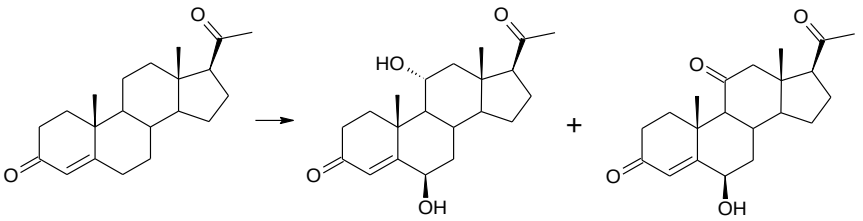
W kulturze wybranego szczepu *I. farinosa* KCh KW1.1, przebadano zdolność do hydroksylacji substratów takich jak: androstendiol, androstendion, 17*β*-hydroksyandrost-1,4,6-trien-3-on, androst-4-en-3,11,17-trion i progesteron (Rys. 3-6). Wszystkie związki były przekształcone z wysoką konwersją, dwa ostatnie substraty uległy transformacji do jednego produktu, odpowiednio: 6*β*-hydroksyandrost-4-en-3,11,17-trionu oraz 6*β*,11*α*-dihydroksyprogesteronu.



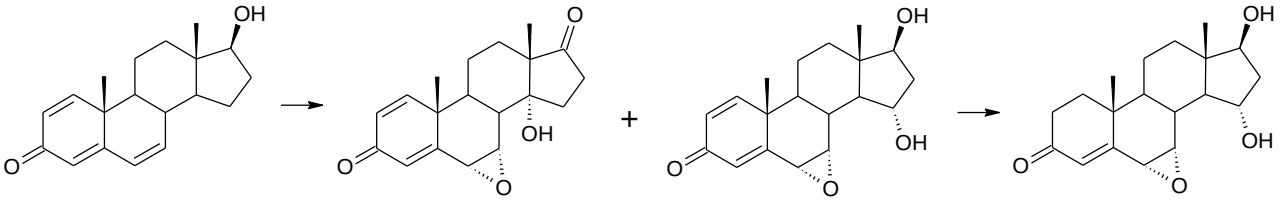
Rysunek 3. Biotransformacje DHEA w kulturze szczepu z gatunku *Isaria farinosa.*



Rysunek 4. Hydroksylacja androst-4-en-3,11,17-trionu, katalizowana przez badany szczep.



Rysunek 5. Przekształcenie progesteronu w kulturze szczepu *Isaria Farinosa* KCh KW1.1.



Rysunek 6. Transformacja 17*β*-hydroksyandrost-1,4,6-trien-3-onu.

Literatura:

[1] G. Zimmermann (2008) *The entomopathogenic fungi Isaria farinosa: biology, ecology and use in biological control*, Biocontrol Science and Technology 18:156-173.

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

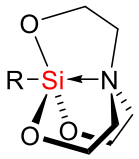
NOWA KATALITYCZNA METODA OTRZYMYWANIA ALKENYLOSILATRANÓW

Bogna Sztorch[1*], Dawid Frąckowiak[2], Bogdan Marciniec[1,2]

[1] *Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89B 61-614 Poznań*
[2] *Centrum Zaawansowanych Technologii UAM, ul. Umultowska 89C 61-614 Poznań*
[*]*e-mail: bognasztorch@gmail.com*

Abstrakt: Celem badań było opracowanie nowej metody syntezy funkcjonalizowanych alkenylosilatranów opartej na reakcji *trans*-sililowania olefin winylosilatranem, katalizowanej kompleksami rutenu. Proces ten pozwolił na uzyskanie nowych *(E)*-podstawionych alkenylosilatranów z dobrymi wydajnościami. Przeprowadzone prace eksperymentalne pozwoliły na zbadanie mechanizmu reakcji, w którym produktem pośrednim jest silatranylowy kompleks rutenu zawierający wiązanie Ru–Si. Kompleks ten został wyizolowany i w pełni scharakteryzowany spektroskopowo oraz rentgenostrukturalnie. Wykonano również obliczenia kwantowo-chemiczne, przy wykorzystaniu metody DFT, które potwierdziły proponowany mechanizm reakcji sililującego sprzęgania silatranów z olefinami.

Silatrany należą do grupy pentakoordynacyjnych, heterocyklicznych związków zwanych metalatranami, charakteryzującymi się klatkową budową oraz obecnością atomu centralnego z grupy 13, 14 lub 15 układu okresowego (a także z grupy 4, 5 lub 6). Charakterystyczną cechą silatranów jest obecność międzypierścieniowego wiązania donorowego pomiędzy atomem krzemu a atomem azotu (Rys. 1). Całkowite przekazanie wolnej pary elektronowej z azotu do atomu krzemu umożliwia zwiększenie gęstości elektronowej przy atomie centralnym, bądź w obrębie podstawnika organicznego przy atomie centralnym. Obecność tak utworzonego trójcentrowego-czteroelektronowego wiązania w szkielecie odpowiada za unikalne właściwości tej grupy związków krzemu [1].



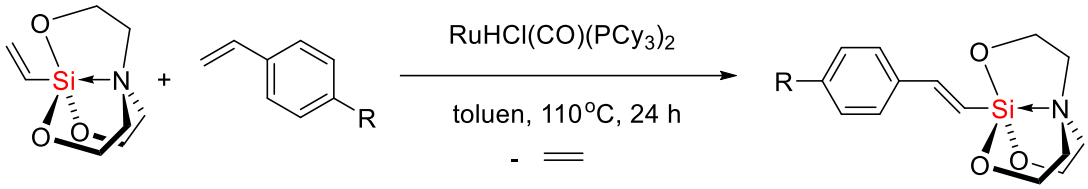
Rysuenk 1. Klatkowa budowa silatranu.

Niewątpliwymi zaletami silatranów jest ich łatwość syntezy, relatywnie wysoka odporność na wilgoć czy powietrze, oraz łatwa funkcjonalizacja w przypadku posiadania odpowiednich reaktywnych podstawników [2]. Ze względu na swoją budowę oraz właściwości wynikające z obecności wiązania Si←N i rodzaju podstawnika przy atomie krzemu, silatrany znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach nauki. Silatrany wykazują wysoką aktywność biologiczną oraz właściwości antybakteryjne, antywirusowe, przeciwnowotworowe czy grzybobójcze [3-5]. Zakres zastosowań całej gamy funkcjonalizowanych silatranów jest bardzo szeroki. Stosowane są w medycznych preparatach kosmetycznych [6], mogą być także wykorzystywane jako rodentycydy [7], insektycydy [8] czy regulatory wzrostu roślin [9]. Silatrany wykorzystuje się również jako prekursory w preparatyce zeolitów oraz syntezie typu zol-żel [10]. Chemia silatranów jest bardzo dobrze zbadana, jednak liczba doniesień literaturowych dotycząca ich katalitycznej funkcjonalizacji jest uboga. Do tej pory nie opracowano skutecznej i zarazem prostej metody syntezy alkenylosilatranów.

Winylosilatran jest najprostszym alkenylopodstawionym silatranem, otrzymanym po raz pierwszy w 1961 roku przez Frye'a [11]. Synteza alkenylosilatranów opiera się głównie na reakcji transestryfikacji alkenylotrialkoksy- lub alekenylotriacetoksysilanów z trietanoloaminą, bądź katalitycznym hydrosililowaniu alkinylosilatranów [12].

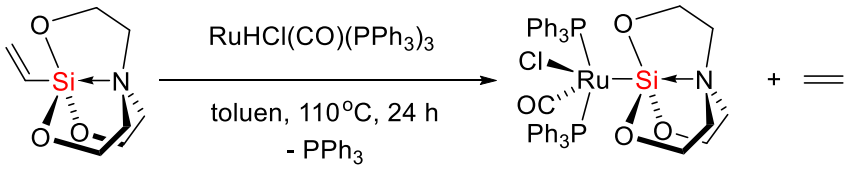
Na przestrzeni ostatnich 30 lat, grupa badawcza profesora Bogdana Marcińca opracowała skuteczną i selektywną metodę syntezy nienasyconych związków krzemu. Reakcja sililującego sprzęgania, katalizowana jest kompleksami metali przejściowych zawierającymi wiązania M–H lub M–E (M=Ru, Rh, Ir) i prowadzi do utworzenia alkenylosilanów oraz wydzielenia etylenu poprzez rozszczepienie wiązania =C–H olefiny i wiązania =C–Si winylosilanu [13].

Przedmiotem omawianych badań jest katalityczna reakcja sililującego sprzegania olefin w obecności wodorkowego kompleksu rutenu wykorzystana do funkcjonalizacji winylosilatranu. Przeprowadzone badania katalityczne wykazały, że opracowana reakcja prowadzi do *(E)*-selektywnego powstawania podstawionych alkenylosilatranów (Rys. 2)



Rysunek 2. Katalityczne *trans*-sililowanie winylosilatranu olefinami.

Badania mechanistyczne przeprowadzone dla reakcji *trans*-sililowania winylosilatranu, bazujące zarówno na danych eksperymentalnych, jak i obliczeniach kwantowo-chemicznych, pozwoliły na jednoznaczne potwierdzenie mechanizmu procesu. Ponadto, wyizolowano i scharakteryzowano spektroskopowo oraz rentgenostrukturalnie związek pośredni w cyklu katalitycznym - kompleks silatranylowy rutenu (Rys. 3).



Rysunek 3. Silatranylowy kompleks rutenu.

Literatura:

[1] J. G. Verkade (1993) Acc. Chem. Res. 26:483
[2] M.G. Voronkov, V.P. Baryshok, V.A Petukovich (1988) J. Organomet. Chem, 359:39
[3] E. V. Bakhareva, M. G. Voronkov, M. K. Vasil'tsov (1983) Bull. Exp. Biol. Med. 95:689
[4] B. R. Sculimbrene, R. E. Decanio, B. W. Peterson, E. E. Muntel, E. E. Fenlon (2001) Tetrahedron Lett. 42:4979
[5] P. Guo, F. Ye, L. Hu, J. Liu, L. Zhou, K. Huang, H. Zhou, X. Yang, Y. Li, D. Wu (2007) Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu 19:442
[6] V. D'yakov (2003) Organosilicon chemistry V, 348
[7] F.P. Rowe, T. Swinney, A. Bradfield (1974). J Hyg (Lond);73(1):49-52
[8] E Schroepel, et al (1968) Pharmazie, 23 (9): 484
[9] Z.-X. Xie et al.(2014) Phytochemistry Letters 8:202–206
[10] W. Charoenpinijkarn, M. Suwankruhasn, B. Kesapabutr, S. Wongkasemjit, A. M. Jamieson (2001) Eur. Polym J. 37:1441-1448
[11] C.L. Frye., G.E. Vogel, J.A. Hall (1961) J. Am. Chem. Soc. 83: 996
[12] E. Leukevics, O. Pudova, R. Sturkovich, A. Gaukhman (1988) J. Organomet. Chem. 346:297
[13] B. Marciniec (2007) Acc. Chem. Res. 40:943

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE NANOCZĄSTEK ZŁOTA SYNTEZOWANYCH Z EKSTRAKTU Z OWOCÓW MALINY (*RUBUS IDAEUS*)

Anna Timoszyk*, Przemysław Woźniak

[1] *Katedra Biotechnologii, Wydział Nauk Biologicznych, Uniwersytet Zielonogórski,*
ul. Prof. Z. Szafrana 1, 65-516 Zielona Góra
**a.timoszyk@wnb.uz.zgora.pl*

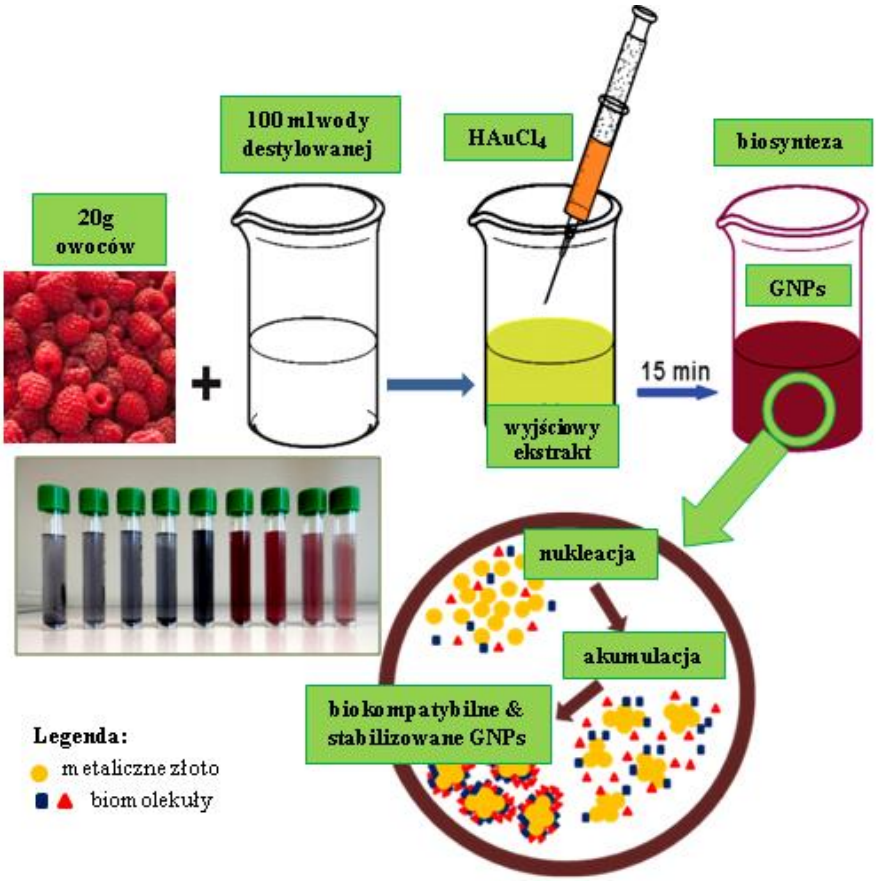
Abstrakt: Synteza biokompatybilnych nanocząstek złota (GNPs) cieszy się dużym zainteresowaniem od kilku lat, głównie ze względu na możliwość zastosowania ich w medycynie. Metody biologiczne syntezy GNPs stanowią alternatywę dla metod chemicznych i fizycznych, które są bardziej czasochłonne, kosztowne i wymagają użycia toksycznych związków organicznych lub szkodliwego promieniowania. GNPs, podobnie jak inne nanomateriały, posiadają unikalne własności fizykochemiczne w porównaniu do materiałów w skali makro. W prezentowanej pracy zastosowano biologiczną metodę syntezy GNPs przy użyciu ekstraktu z owoców maliny *Rubus idaeus*. Substancje zawarte w ekstrakcie były odpowiedzialne za redukcję jonów złota do złota metalicznego oraz stabilizację GNPs. Własności fizykochemiczne otrzymanych GNPs były badane przy pomocy spektroskopii fluorescencyjnej i UV-vis, dynamicznego rozpraszania światła (DLS), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Przeprowadzono również wstępne badania dotyczące toksyczności otrzymanych GNPs na szczepach bakterii *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* oraz próbkach krwi.

W biosyntezie nanocząstek (NPs) jako materiał redukujący wykorzystuje się ekstrakty roślinne, żywe rośliny, media pohodowlane grzybów i bakterii, zlizowane komórki bakteryjne i wirusy [1]. Przyjmuje się, że za redukcję odpowiedzialne są związki organiczne, takie jak: cukry, białka lub enzymy. Szczególną zaletą syntezy biologicznej NPs jest brak konieczności stosowania toksycznych związków organicznych podczas syntezy oraz dodatkowych związków stabilizujących, co czyni tą metodę łatwiejszą, tańszą i bardziej przyjazną środowisku [2]. Te same związki, które redukują jony metali, najprawdopodobniej również opłaszczają NPs, stabilizując je [3]. Metody biologiczne pozwalają uzyskać NPs o dowolnych rozmiarach i kształtach [1,2]. W biosyntezie NPs z ekstraktów roślinnych wykorzystuje się świeże, suszone lub liofilizowane liście, kwiaty, korzenie, owoce i nasiona. Ekstrakty roślinne są również stosowane do syntezy nanocząstek złota (GNPs) i najczęściej w tym celu stosowane są ekstrakty z liści. Możliwości redukujące ekstraktów z owoców w syntezie GNPs są badane od niedawna [4,5].

GNPs znajdują się w centrum zainteresowania naukowców ze względu na swoje unikalne własności fizykochemiczne. Ze względu na własności optyczne i elektryczne GNPs znalazły głównie zastosowanie w naukach technicznych ale, coraz częściej, GNPs znajdują się w centrum zainteresowania nauk medycznych. Podstawową własnością, która predestynuje GNPs do zastosowań medycznych jest ich biokompatybilność [3,6]. Do tej pory, GNPs znalazły zastosowanie w immobilizacji enzymów, testach immunologicznych, jako czynniki kontrastujące i terapeutyczne, biosensory, biosondy, nośniki leków i genów. GNPs stosuje się również jako czynniki zapobiegające formowaniu się biofilmów i w rolnictwie, jako środki larwobójcze [4,7-9].

W prezentowanych badaniach do redukcji jonów złota do złota metalicznego użyto ekstraktu z owoców maliny (*Rubus idaeus*), polskiej odmiany Polana. Po mechanicznym rozdrobnieniu owoców, otrzymany ekstrakt był podgrzewany do temperatury ok. 80 °C przez 5 min. Następnie, oddzielono części stałe przepuszczając ekstrakt przez gazę, filtrując trzy razy przez filtry papierowe i odwirowując jednokrotnie. Tak otrzymany ekstrakt wyjściowy przechowywano w temperaturze -5 °C do dalszych

badań. Do syntezy GNPs stosowano rozcieńczony wodą destylowaną ekstrakt wyjściowy. Było to konieczne w celu pozbycia się czerwonej barwy ekstraktu. Końcowe stężenie wynosiło 0,02 g/mL. Po dokładnym wymieszaniu na mieszadle magnetycznym ekstrakt jednorazowo przefiltrowano przez filtry strzykawkowe o porach 0,22 µm. Syntezę przeprowadzano w 10 mL probówkach do których dodawano w różnych stosunkach objętościowych przygotowany ekstrakt z owoców i, uprzednio dobrze wymieszany na mieszadle magnetycznym z grzaniem (60 °C), ostudzony 1 mM lub 2 mM roztwór $HAuCl_4$ (Rys. 1). Badano również wpływ temperatury i pH na efektywność syntezy GNPs. Dobranie odpowiednich warunków syntezy GNPs, czyli stężenia roztworu kwasu chlorozłotowego, stężenia ekstraktu, temperatury i pH syntezy, miało na celu uzyskanie stabilnych GNPs o określonym rozmiarze i kształcie.



Rysunek 1. Biosynteza GNPs przy pomocy ekstraktu z owoców *Rubus idaeus.*

Własności fizykochemiczne otrzymanych GNPs były badane przy pomocy spektroskopii UV-Vis (maksimum absorpcji, kształt GNPs), skaningowej mikroskopii elektronowej (kształt), dynamicznego rozpraszania światła (rozmiar, potencjał zeta) oraz spektroskopii fluorescencyjnej (zdolność do wygaszania lub wzmacniania fluorescencji). W Tabeli 1 przedstawiono podstawowe parametry charakteryzujące otrzymane GNPs w wybranych warunkach syntezy.

Aby określić rodzaj substancji redukującej i opłaszczającej GNPs poddano analizie porównawczej widma FTIR samego ekstraktu i po zajściu syntezy. Otrzymane wyniki wskazują na obecność związków fenolowych, białek roślinnych, ketonów, aldehydów, amidów, alkanów aromatycznych i alkoholi w próbce. Zmiany w widmie zaobserwowano w zakresie charakterystycznym dla związków fenolowych i białek roślinnych i to one, najprawdopodobniej, odpowiedzialne są za stabilizację GNPs.

Tabela 1. Własności fizykochemiczne GNPs syntezowanych z owoców *Rubus idaeus* (2:1 - stosunek v/v ekstraktu owocowego do 1 mM roztworu $HAuCl_4$) w temperaturze pokojowej i pH = 4.

Parametr	Wartość
czas trwania syntezy [min]	15
stężenie GNPs [mol/L]	0,61248
kształt	sfery
maksimum absorpcji [nm]	543
absorbancja a.u.	0,466
średni rozmiar [nm]	3,305
potencjał zeta [mV]	-33,9
stabilność [tygodnie]	6
fluorescencja	wygaszanie

Przeprowadzono również badania toksyczności otrzymanych GNPs. Badano śmiertelność bakterii Gram-dodatnich *Staphylococcus aureus* i Gram-ujemnych *Escherichia coli* oraz wpływ GNPs na erytrocyty i leukocyty. W jednym i drugim przypadku nie zaobserwowano negatywnego wpływu na przeżywalność bakterii, czy zmiany morfologiczne krwinek. Otrzymane wyniki świadczą o nietoksyczności otrzymanych GNPs. Należy jednak pamiętać, że w przypadku GNPs bardzo duży wpływ na ich funkcje biologiczne ma nie tylko rozmiar i kształt, ale również ich stężenie [3,10]. Aby można było mówić o jednoznacznych wynikach należy przeprowadzić dalsze badania w tym kierunku.

Literatura:

[1] M. Shah, D. Fawcett, S. Sharma, S.K. Tripathy, G.E.J. Poinern (2015) *Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities*, Materials 8:7278-7308
[2] T.S. Santra, F.G. Tseng, T.K. Barik (2014) *Green biosynthesis of gold nanoparticles and biomedical applications*, American Journal of Nano Research and Application 2(6-2):5-12
[3] A. Timoszyk, J. Niedbach, P. Śliżewska, A. Mirończyk, J.J. Kozioł (2017) *Eco-friendly and temperature dependent biosynthesis of gold nanoparticles using the bacterium Pseudomonas aeruginosa: characterization and antibacterial activity*, Journal of Nano Research 48:114-124
[4] K. Gopinath, S. Gowri, V. Karthika, A. Arumugam (2014) *Green synthesis of gold nanoparticles from fruit extract of Terminalia arjuna, for the enhanced seed germination activity of Gloriosa superba*, Journal of Nanostructure in Chemistry 4:115-126
[5] S. Maiti, G. Barman, J.K. Laha (2014) *Biosynthesized gold nanoparticles as catalyst*, International Journal of Scientific Engineering & Research 5:1229-1230
[6] S. Gurunathan, J.W. Han, J.H. Park, J.H. Kim (2014) *A green chemistry approach for synthesizing biocompatibile gold nanoparticles*, Nanoscale Research Letters 9:248-259
[7] A.K. Mittal, Y. Chisti, U.Ch. Banerjee (2013) *Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts*, Biotechnology Advances 31:346-356
[8] M. Ganeshkumar, M. Sathiskumar, T. Ponrasu, M.G. Dinesh, L. Suguna (2013) *Spontaneous ultra fast synthesis of gold nanoparticles using Punica granatum for cancer targeted drug delivery*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 106:208-216
[9] P.C. Chen, S.C. Mwakwari, A.K. Oyelere (2008) *Gold nanoparticles: from nanomedicine to nanosensing*, Nanotechnology, Science and Applications 1:45-66.
[10] H.K. Patra, S. Banerjee, U. Chaudhuri P. Lahiri, A.K. Dasgupta (2007) Cell *selective response to gold nanoparticles*, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine 3:111-119

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

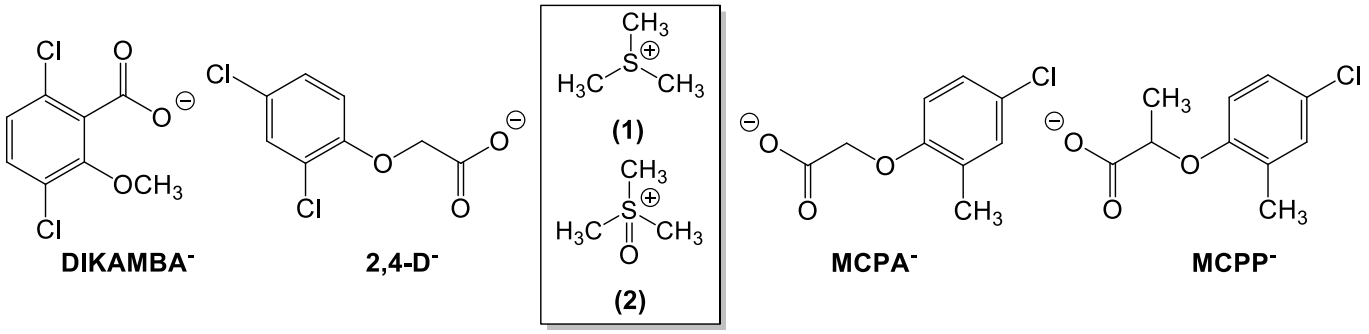
SYNTEZA I AKTYWNOŚĆ HERBICYDOWA SOLI SULFONIOWYCH I SULFOKSONIOWYCH

Anna Turguła*, Kamil Czerniak, Agnieszka Biedziak, Daria Czuryszkiewicz, Agata Smyczyńska

Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: anna.s.turgula@doctorate.put.poznan.pl*

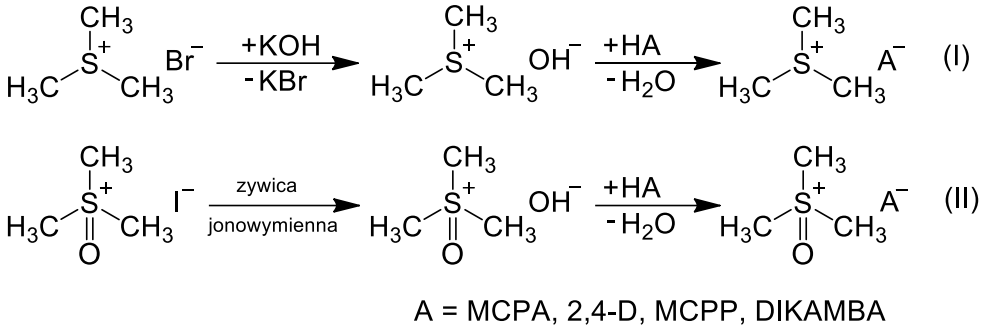
Abstrakt: Właściwości soli organicznych z anionem herbicydowym można w efektywny sposób modyfikować poprzez dobór kationu o ściśle określonej strukturze. Syntezowane sole wykazują wyższą aktywność biologiczną i jednocześnie posiadają zmienione właściwości fizykochemiczne i użytkowe. W wyniku badań opracowano wydajną metodę syntezy soli organicznych zawierających w strukturze kation sulfoniowy lub sulfoksoniowy oraz anion pochodzący od popularnie stosowanych kwasów herbicydowych: MCPA, 2,4-D, MCPP, DIKAMBA. Otrzymane sole, mimo zastosowania niższych dawek, charakteryzowały się porównywalną aktywnością herbicydową z dostępnymi handlowo środkami chwastobójczymi w stosunku do pospolitych chwastów występujących w uprawach rolnych.

Głównym problemem przemysłu rolnego jest występowanie roślin niepożądanych, które znacząco wpływają na jakość i wydajność upraw. Do selektywnego zwalczania chwastów zastosowanie znajdują herbicydy z grupy auksyn. Zwiększenie aktywności biologicznej środków ochrony roślin przy jednoczesnym zmniejszeniu negatywnego wpływu na środowisko można osiągnąć stosując herbicydowe sole organiczne. Zmienione właściwości fizykochemiczne soli organicznych z anionem herbicydowym uzyskuje się poprzez dobór kationu o określonej strukturze chemicznej. Doniesienia literaturowo-patentowe są bogate w przykłady ilustrujące pozytywny wpływ zastosowania w strukturze substancji chwastobójczej czwartorzędowych soli, których źródłem kationu jest atom azotu lub fosforu [1, 2]. Interesującym obszarem badań są sole herbicydowe zawierające w strukturze atom siarki obdarzony ładunkiem dodatnim [3]. W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat znaczna ilość badań herbicydowych dotyczy głównie metod chemicznych. Pionierską grupą związków, zarówno w kręgach naukowych, przemysłowych jak i rolniczych są pochodne kwasu benzoesowego m. in. kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy (DIKAMBA) oraz grupa fenoksy herbicydów tj. kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA), kwas 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy (MCPP) oraz kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D). W 2011 pojawiła się informacja o herbicydowych cieczach jonowych [1] zawierających w strukturze aniony pochodzące od popularnie stosowanych kwasów fenoksyoctowych.
W toku badań opracowano wydajną metodę syntezy nowych środków ochrony roślin składających się z kationów: trimetylosulfoniowego (1) lub trimetylosulfoksoniowego (2) oraz anionów kwasów herbicydowych: MCPA, 2,4-D, MCPP, DIKAMBA.



Rysunek 1. Herbicydowe sole organiczne z kationem sulfonowym (1) i sulfoksoniowym (2).

Trzeciorzędowe sole organiczne z anionem herbicydowym i kationem trimetylosulfoniowym (1) oraz trimetylosulfoksoniowym (2) uzyskano w dwuetapowej reakcji wymiany anionu z wysoką wydajnością przekraczającą 90%. W pierwszym etapie w reakcji odpowiedniego halogenku zawierającego atom siarki z wodorotlenkiem potasu lub z wykorzystaniem żywicy jonowymiennej otrzymano wodorotlenek trimetylosulfoniowy oraz trimetylosulfoksoniowy. W drugim etapie roztwory organicznych wodorotlenków zobojętniono kwasami herbicydowymi tj. MCPA, 2,4-D, MCPP, DIKAMBA.



Rysunek 2. Schemat syntezy sulfonowych i sulfoksoniowych herbicydowych soli organicznych.

Wszystkie uzyskane związki były w temperaturze otoczenia ciałami stałymi oraz rozpuszczały się w rozpuszczalnikach polarnych m.in. w wodzie, metanolu oraz dimetylosulfotlenku. Strukturę otrzymanych herbicydowych soli organicznych potwierdzono za pomocą protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Stwierdzono, że obecność atomu tlenu w kationie wpływa na odsłanianie atomów wodoru w grupach metylowych w strukturze kationu m.in.: σ[(C**H**$_3$)$_3$S][MCPA]=2,93 ppm; σ[(C**H**$_3$)$_3$SO][MCPA]=3,95 ppm.

W przeprowadzonych eksperymentach szklarniowych zauważono, że syntezowane związki, mimo zastosowania mniejszych dawek substancji czynnej, wykazywały aktywność herbicydową porównywalną z dostępnymi handlowo środkami chwastobójczymi wobec pospolitych chwastów występujących w uprawach rolnych.

Literatura:

[1] J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk (2011) *Ionic liquids with herbicidal anions*, Tetrahedron 67(26):4838-4844

[2] J. Pernak, M. Niemczak, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk (2013) *Ionic liquids as herbicides and plant growth regulators*, Tetrahedron 69(23):4665-4669.

[3] E. J. Gaughan, J. B. Heather, A. Milhailovski (1990) *Process for preparation of trisubstituted sulfonium and sulfoxonium salts of N-phosphonomethylglycine*, EP 0 369 076 A1

[4] T. Praczyk, P. Kardasz, E. Jakubiak, A. Syguda, K. Materna, J. Pernak (2012) *Herbicidal Ionic Liquids with 2,4-D*, Weed Science 60(2):189-192

[5] R. Kordala-Markiewicz, H. Rodak, B. Markiewicz, F. Walkiewicz, A. Sznajdrowska, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk, J. Pernak (2014), *Phenoxy herbicidal ammonium ionic liquids*, Tetrahedron 70(32):4784-4789

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

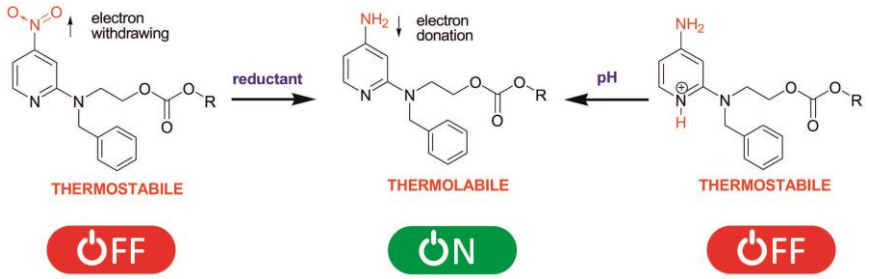
STABILIZACJA 2-PIRYDYNYLOWYCH TERMOLABILNYCH GRUP OCHRONNYCH (2-PY TGO) W KONCEPCJI „*CHEMICAL SWITCH*”

Agnieszka Witkowska*, Jolanta Brzezinska, Sandra Bałabańska, Marcin K. Chmielewski

[1]*Zakład Chemii Biopolimerów; Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk,*
ul. Noskowskiego 12/14, Poznań;
**e-mail: awitkowska@man.poznan.pl*

Abstrakt: W chemii nukleozydów Termolabilne Grupy Ochronne (2-Py TGO) stosowane są głównie do ochrony grupy 5’-hydroksylowej pierścienia furanozy [1,2]. Główną ich zaletą jest ścisła zależność procesu odblokowania od temperatury, który przebiega według mechanizmu wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji. “Chemical switch” jest efektywną metodą sterowania właściwościami 2-Py TGO i polega na zmianie charakteru elektronowego atomu azotu pierścienia pirydyny, co odpowiednio przyspiesza bądź spowalnia proces termodeprotekcji. W metodzie tej zastosowaliśmy dwa czynniki modyfikujące właściwości 2-Py TPG: redukcję grupy nitrowej do grupy aminowej, przy użyciu LVT (Low Valent Titatnium) [3] oraz protonację (stan stabilny) i deprotonację (stan labilny) endocyklicznego atomu azotu, potwierdzając badania analizami przy użyciu wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) i spektroskopii korelacyjnej $^{1}H–^{15}N$ NMR.

Termolabilne grupy ochronne stanowią ważne narzędzie w syntezie organicznej, jako grupy blokujące dla funkcji hydroksylowych i fosforanowych. Istotną ich cechą jest ścisła zależność procesu wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji od temperatury. Zważywszy na łagodne warunki usuwania grupy ochronnej, uzyskujemy wyłącznie odblokowany nukleozyd oraz produkt cykliczny. Ponadto jesteśmy w stanie kontrolować stopień termodeprotekcji, dzięki: 1) modyfikacjom ugrupowania 2-pirydynylowego, 2) zmianie charakteru podstawnika w pozycji czwartej pierścienia pirydyny oraz 3) stabilizację i destabilizację struktury w odpowiednim pH. Dysponujemy dwoma głównymi metodami sterowania termolabilnością. Pierwsza z nich polega na zastosowaniu tzw. LVT czyli low valent titanium – tytanu na niskim stopniu utlenienia, który powoduje redukcję grupy nitrowej, znajdującej się w pozycji 4 pierścienia pirydyny danej TGO, do pierwszorzędowej grupy aminowej, w celu przyspieszenia procesu termodeprotekcji. Metoda druga opiera się na protonacji (stabilizacji) i deprotonacji pirydynowego atomu azotu, dla węglanu danego nukleozydu uzyskanego metodą pierwszą (Rys 1.). [3]



Rysunek 1.

Nukleofilowość atomu azotu pierścienia pirydynowego jest siłą napędową reakcji termodeprotekcji, dlatego odgrywa ona decydującą rolę w sterowaniu szybkością tego procesu. Podstawniki wyciągające

elektrony jak grupa $-NO_2$ spowalniają reakcję, ponieważ zmniejszają gęstość ładunku na atomie azotu w wyniku efektu indukcyjnego. W przypadku podstawników jak grupa $–NH_2$, czyli dostarczających elektrony do układu, mamy sytuację odwrotną – przyspieszają proces termocyklizacji, w wyniku zwiększenia gęstości elektronowej na atomie azotu (zwiększając jego nukleofilowość) i efekt ten jest najsilniejszy w pozycji *alfa* i *gamma* w stosunku do pirydynowego atomu azotu. Stąd też pierwszy chemical switch opiera się na zmianie charakteru elektronowego w wyniku redukcji grupy nitrowej do aminowej. W procesie redukcji grupy nitrowej do pierwszorzędowej grupy aminowej, użyto mieszaniny chlorku tytanu (IV) i tetrahydroglinianu litu w suchym tetrahydrofuranie [3].

Metoda II polega na stabilizacji uzyskanego metodą I labilnego układu, poprzez protonację nukleofilowego atomu azotu pierścienia pirydyny, przy użyciu wodnego roztworu kwasu solnego. W wyniku zmian pH odpowiedni układ staje się mniej lub bardziej labilny. Metoda ta jest efektywniejsza o tyle, że jedynym zabiegiem stosowanym jest przyłączenie protonu i jest to proces łatwo odwracalny. Tym samym sprotonowany węglan nukleozydu jest jeszcze bardziej stabilny, ze względu na pełne zahamowanie nukleofilowości atomu azotu. Pewność, że grupa nitrowa została w pełni zredukowana do aminowej i że protonacji uległ atom azotu pierścienia pirydyny dokonujemy na podstawie analiz widm dwuwymiarowych $^{1}H–^{15}N$ HSQC, gdzie korelowane jądra odległe są od siebie o jedno wiązanie. Szybką metodą detekcji, czy uzyskaliśmy odpowiednią formę sprotonowaną, jest wartość przesunięcia chemicznego endocyklicznego atomu azotu, który przesuwa się z ok. 277 ppm na 145 ppm.

Analizy HPLC pozwalają nam na określenie stopnia odblokowania nukleozydu w danych warunkach: głównie jest to mieszanina acetonitrylu i buforu fosforanowego o pH=7, w różnym zakresie temperatur i czasie ogrzewania [3].

Literatura:

[1] M.K. Chmielewski (2012) *Novel thermolabile protecting group with higher stability in ambient temperature,* Tetrahedron Letters 53(6):666-669

[2] M.K. Chmielewski, E. Tykarska, W.T. Markiewicz, W. R. Rypniewski (2012) *Engineering N-(2-pyridyl)aminoethyl alcohols as potential precursor of thermolabile protection groups*. New Journal of Chemistry 36(3):603-612

[3] A. Witkowska, D. Krygier, J. Brzezinska, M.K. Chmielewski (2015) *Modulating the stability of 2-pyridinyl thermolabile hydroxyl protecting groups via the "Chemical Switch" approach,* Journal of Organic Chemistry 80:12129-12136

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

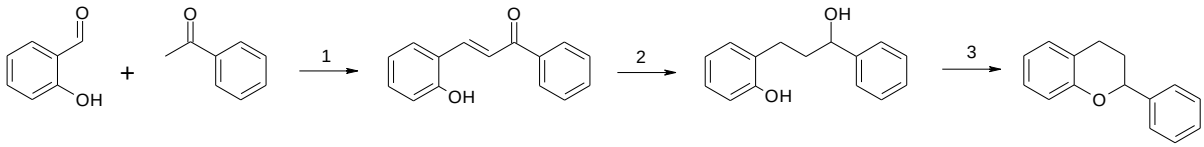
SYNTEZA I TRANSFORMACJE MIKROBIOLOGICZNE FLAWANU

Olga Władyka*, Magdalena Jedwabna, Ewa Kozłowska, Monika Dymarska, Edyta Kostrzewa-Susłow, Tomasz Janeczko

Katedra Chemii, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. C.K. Norwida 25, 50-375 Wrocław
**e-mail: olgawladyka@gmail.com*

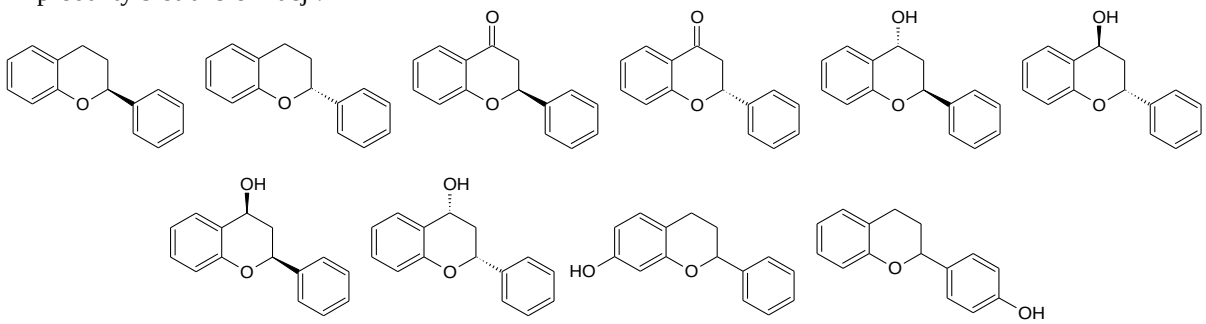
Abstrakt: Po raz pierwszy przeprowadzono biotransformację flawanu. Wszystkie z wybranych szczepów przeprowadzają biotransformację zastosowanego substratu. W kulturach szczepów *Syncephalastrum racemosum* i *Absidia cylindrospora* zaobserwowano całkowite przereagowanie badanego związku. W wyniku zastosowania transformacji mikrobiologicznych uzyskano dwa nowe związki 7-hydroksyflawan i 4'-hydroksyflawan.

Naturalne flawan-4-ony występują jako lewoskrętne czyste optycznie związki. Dla izolowanych z roślin: pinocembryny, pinostrobyny, hesperetyny i naryngeniny określono konfigurację absolutną w ich centrum stereogenicznym przy węglu C-2 jako *S* [1,2]. Naturalne flawan-4-ole przy atomie węgla nr 2 również posiadają konfigurację *S*, natomiast grupa hydroksylowa obecna przy węglu nr 4 jest usytuowana *trans* w stosunku do podstawnika fenolowego [3,4]. Takie wzajemne położenie podstawników przy 2 i 4 atomie węgla jest opisywane w literaturze dla: luteoforolu, apiforolu oraz glikozydów: abakopteryny I, trifillyny A, eruberyny B. Te informacje pozwoliły na określenie, że grupa hydroksylowa jest usytuowana pseudoaksjalnie, a konfigurację węgla C-4 wyznaczono jako *R* [5-7]. 4'-hydroksy-7-metoksyflawan jest antyfidantem związków *Lycoris radiata,* natomiast 4'6-dichloroflawan hamuje replikację *in vitro* wirusa nieżytu nosa, 7-hydroksy-3',4'-metylodioksyflawan stosuje się do leczenia chorób cukrzycowych, chorób ucha, a także przeciwko zakażeniom wirusowym [8].



1. NaOH, EtOH, refluks, 12h
2. $NaBH_4$, MeOH, refluks, 25°C, 6h
3. CH_3COOH, refluks, 12h

produkty biotransformacji:



Rysunek 1.

Celem pracy było uzyskanie flawanu na drodze chemicznej syntezy i zbadanie jego metabolizmu w wybranych kulturach mikroorganizmów. Biotransformacje były prowadzone z zastosowaniem 8 różnych szczepów grzybów: *Fusarium oxysporum* KCh21, *Absidia coerulea* KCh93, *Syncephalastrum racemosum* KCh105, *Penicillium lilacinum* KCh111, *Absidia cylindrospora* KCh336, *Mucor hiemalis* KCh450, *Aspergillus ochraceus* KCh456 i *Cheatomium* ssp. KCh6651. Najwyższy stopień przereagowania substratu (na podstawie analizy GC) odnotowano w kulturach szczepów *Syncephalastrum racemosum* KCh105 i *Absidia cylindrospora* KCh336, gdzie już po sześciu dniach prowadzenia procesu można zauważyć całkowite przereagowanie substratu. Otrzymano odpowiednie *trans*-, *cis*-flawan-4-ole oraz dwa nowe produkty 4'-hydroksyflawan i 7-hydroksyflawan.
Szczepy *Absidia coerulea* KCh93 i *Mucor hiemalis* KCh450 przekształcają zastosowany substrat głównie do (*2R,4S*)-*trans*-flawan-4-olu. Obydwa szczepy wykazują nieznaczną enancjoselektywność wobec flawanu, ale wysoką enancjo- i diastereoselektywność wobec powstającego *trans*-flawan-4-olu. W kulturze szczepu *Mucor hiemalis* KCh450 dodatkowo powstaje 7-hydroksyflawan. *Fusarium oxysporum* KCh21 wykazuje wysoką enancjoselektywność wobec zastosowanego substratu: (*S*)-flawan ulega całkowicie przereagowaniu, (*R*)-flawan tylko w nieznacznym stopniu (15% po 6 dniach prowadzenia procesu biotransformacji). Jedynym produktem metabolizmu *S*-enancjomeru substratu jest 4'-hydroksyflawan.

Literatura:

[1] M. González-Cortazar, A.M. Maldonado-Abarca, E. Jiménez-Ferrer, S. Marquina, E. Ventura-Zapata, A. Zamilpa, J. Tortoriello, M. Herrera-Ruiz (2013*) Isosakuranetin-5-O-rutinoside: A new flavanone with antidepressant activity isolated from Salvia elegans vahl*, Molecules 18:13260-13270
[2] T. Morikawa, K. Funakoshi, K. Ninomiya, D. Yasuda, K. Miyagawa, H. Matsuda, M. Yoshikawa (2008) *Medicinal foodstuffs. Structures of new prenylchalcones and prenylflavanones with TNF-α and aminopeptidase N inhibitory activities from Boesenbergia rotunda*, Chemical and Pharmaceutical Bulletin 56:956-962
[3] H. Halbwirth (2010) *The creation and physiological relevance of divergent hydroxylation patterns in the flavonoid pathway*, International Journal of Molecular Sciences 11:595-621
[4] H. Halbwirth, S. Kahl, W. Jaeger, G. Reznicek, G. Forkmann, K. Stich (2006) *Synthesis of (^{14}C)-labeled 5-deoxyflavonoids and their application in the study of dihydroflavonol/leucoanthocyanidin interconversion by dihydroflavonol 4-reductase*, Plant Sciences 170:587-595
[5] F. Spinelli, J.B. Speakman, W. Rademacher, H. Halbwirth, K. Stich, G. Costa (2005) *Luteoforol, a flavan-4-ol, is induced in pome fruits by prohexadione-calciumand shows phytoalexin-like properties against Erwinia amylovoraand other plant pathogens*, European Journal of Plant Pathology 112:133-142
[6] H. Wei, G. Wu, D. Shi, S. Song, X. Zhang, Y. Lei, J. Ruan (2012) *Total flavan glycoside from Abacopteris penangiana rhizomes and its acid hydrolysate: Characterisation and anti-benign prostatic hyperplasia potential*, Food Chemistry 134:1959-1966
[7] J. Jiang, L. Tian, L. Wang, Y. Liu, Y. Chen (2013) *Phenolic compounds from the fern Glaphyropteridopsis erubescens (Hook.) Ching*, Biochemical Systematics and Ecology 50:136-138
[8] B. Suchand, J. Krishna, B.V. Ramulu, D. Dibyendu, A. Gopi, R. Krishna, L. Mahendar, G. Satyanarayana (2012) *An efficient intermolecular [Pd]-catalyzed C–C and intramolecular [Cu]-catalyzed C–O bonds formation: Synthesis of functionalized flavans and benzoxepine*, Tetrahedron Letters 53:3861-3864.

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

BIODEGRADACJA POCHODNYCH BENZENU W UKŁADACH DWU- I TRZYSKŁADNIKOWYCH

Agata Zdarta*, Wojciech Smułek, Ewa Kaczorek

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
**e-mail: agata.zdarta@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Benzen i jego pochodne są szeroko wykorzystywane na skalę przemysłową i stanowią poważne zagrożenie dla środowiska, ze względu na właściwości kancerogenne. Związki te mogą być usuwane ze środowiska na drodze rozkładu mikrobiologicznego, co jest przedmiotem badań wielu naukowców. Jednak istotną rolę w procesie biodegradacji związków hydrofobowych odgrywa obecność w układach rzeczywistych fazy stałej, mogącej stanowić nośnik zanieczyszczeń. W przedstawionych badaniach analizowano biodegradację butylobenzenu i *tert*-butylobenzenu w układach zawierających piasek jako nośnik zanieczyszczeń. Wykazano, że obecność stałego nośnika wpływa na efektywność biodegradacji ze względu na sorpcję badanych zanieczyszczeń na piasku. Uzyskane rezultaty wskazują, że w analizach biodegradacyjnych konieczne jest stosowanie układu jak najbardziej zbliżonego do warunków naturalnych, a rola nośnika zanieczyszczeń nie powinna być pomijana.

Zanieczyszczenia hydrofobowe stanowią istotny problem w Polsce i na świecie. Niektóre węglowodory aromatyczne (np. benzen, toluen, ksyleny, etylobenzen) cechują się dużą szkodliwością dla ludzi, ze względu na działanie toksyczne i kancerogenne oraz łatwość przedostawania się do wód gruntowych i powierzchniowych [1]. Konwencjonalne metody, polegające na usunięciu zanieczyszczonej gleby i uzupełnieniu ubytku ziemią o zbliżonym profilu glebowym są drogie i miało efektywne. W odpowiedzi na potrzebę opracowania nowoczesnych metod degradacji związków hydrofobowych stworzono technikę mikrobiologicznej degradacji zanieczyszczeń – bioremediację. Jednym z mało dotychczas poznanych aspektów tej metody są oddziaływania zachodzące pomiędzy mikroorganizmami a nośnikiem węglowodorów, którym najczęściej jest gleba [2]. Zrozumienie istoty tych interakcji jest kluczowe dla prawidłowego określenia zdolności poszczególnych szczepów bakterii do degradacji hydrofobowych zanieczyszczeń przenoszonych na powierzchni cząstek gleby, jak również odpowiedniego doboru mikroorganizmów do typu gleby, w celu uzyskania najwyższej efektywności oczyszczania gruntów z ropy i jej pochodnych.

Gleba jest jednym z głównych składników ekosystemu, dlatego tak ważne jest poznanie procesów zachodzących w niej na poziomie mikroskopowym. Dotychczasowe doniesienia literaturowe potwierdzają duże znaczenie wpływu cząstek nośnika na aktywność mikrobiologiczną badanych szczepów. Według Chenu i Stotzky [3] oddziaływania pomiędzy drobnoustrojami i podłożem zachodzą dwukierunkowo. Zgodnie z ich obserwacjami mikroorganizmy mogą modyfikować zdolność cząstek matrycy do agregacji, wpływać na skład mineralny podłoża oraz degradować obecne w nim cząstki organiczne. Warto jednak dodać, że składniki gleby wpływają na aktywność mikroorganizmów poprzez adsorpcję związków potrzebnych dla ich prawidłowego funkcjonowania, zmiany lokalnych warunków fizykochemicznych oraz regulację dostępności wody. Obecne w tym układzie zanieczyszczenia hydrofobowe mogą oddziaływać z mineralnym nośnikiem poprzez: absorpcję wewnątrz cząstek, tworzenie filmu zanieczyszczeń na powierzchni cząstek ziemi, unieruchomienie w porach gleby lub adsorpcję na powierzchni [4].

Celem prowadzonych badań było określenie wpływu obecności w układzie badawczym nośnika hydrofobowych zanieczyszczeń (piasku morskiego) na biodegradację wybranych węglowodorów aromatycznych i alifatycznych. W badaniach wykorzystano dwie pochodne benzenu (butylobenzen i *tert*-butylobenzen) jako jedyne źródło węgla i energii w hodowli. Analizy przeprowadzono dla szczepu *Raoultella ornithinolytica*, zdolnego do biodegradacji węglowodorów aromatycznych, a pomiary ubytku badanych węglowodorów w próbkach przeprowadzono po 7 dniach prowadzenia hodowli, z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas (Pegasus 4D GCxGC TOF-MS). W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że zastosowanie w układzie nośnika hydrofobowych zanieczyszczeń w znacznym stopniu ogranicza biodegradację badanych węglowodorów przez bakterie, ze względu na niską biodostępność substratów związanych z cząstkami piasku dla mikroorganizmów. Dodatkowo, testy adsorpcji badanych zanieczyszczeń na piasku wykazały, że ok. 40% butylobenzenu oraz ok. 60% *tert*-butylobenzenu ulega sorpcji na nośniku. Uzyskane rezultaty dowodzą, że gleba oraz inne nośniki hydrofobowych zanieczyszczeń stanowią ważną fazę układu biodegradacyjnego, o znaczącym wpływie na wydajność procesu usuwania zanieczyszczeń.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2015/19/N/NZ9/02422

Literatura:

[1] J. Zhang, J.-C. Yang, R.-Q . Wang, H. Hou, X.-M. Du, S.-K. Fan, J.-S. Liu, J.-L. Dai (2013) *Effects of pollution sources and soil properties on distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and risk assessment*, Science of the Total Environment 463-464:1-10

[2] N. Amellal, J.-M. Portal, J. Berthelin (2001) *Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil*, Applied Geochemistry 16:1611-1619

[3] C. Chenu, G. Stotzky, (2002) *Interactions between microorganisms and soil particles: An overview*, w: P. M. Huang, J. M. Bollag, N. Senesi, *Interactions between soil particles and microorganisms*, John Wiley & Sons, Chichester.

[4] A. G. Ahangar (2010) *Sorption of PAHs in the soil environment with emphasis on the role of soil organic matter: A review*, World Applied Science Journal 11(7):759-765

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

WPŁYW PROCESU PRAŻENIA NA ZAWARTOŚĆ FENOLOKWASÓW, WITAMINY B ORAZ ALKALOIDÓW W KAWACH ARABICA I ROBUSTA

Robert Frankowski*, Magdalena Jeszka-Skowron, Agnieszka Zgoła-Grześkowiak

Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
**e-mail: robert.z.frankowski@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Kawa jest to napój powstały z prażonych ziaren kawowca (Coffea). Najpopularniejsze gatunki kawowca to arabica i robusta. Różnią się one zarówno występowaniem, jak i stężeniem związków fenolowych w ziarnach, co przekłada się na smak i aromat napoju. Celem badań było określenie wpływu procesu prażenia ziaren kawowca na zawartość fenolokwasów, witaminy B3 oraz alkaloidów w naparach kaw Arabika i Robusta pochodzących z różnych krajów. Stężenie kwasu chlorogenowego po procesie prażenia ulegało zmniejszeniu między 2% a 50%, w jednym przypadku jego zawartość zwiększyła się o ok. 3%. W przypadku kwasu kawowego, *p*-kumarowego i ferulowego proces prażenia nawet kilkukrotnie zmniejszał ich stężenie w kawie. Stwierdzono, że proces prażenia kawy wpłynął na zawartość alkaloidów, których stężenia zwiększyły się (niekiedy wielokrotnie) w większości próbek kaw. Dowodzi to, iż proces prażenia ziaren kawy znacząco wpływa na skład uzyskanego z nich naparu, a co za tym idzie jego właściwości prozdrowotne.

Kawą nazwany jest napój powstały z ziaren kawowca (*Coffea*) spożywany na ciepło lub zimno. W światowej produkcji dominują dwie odmiany tej rośliny, arabica (*Coffea arabica*) i robusta (*Coffea canephora* Pierre) zwana kawą kongijską. Bardziej cenioną przez klientów na rynku światowym jest arabica, jej spożycie wynosi 75 – 80%, pozostałe 20% zajmuje kawa robusta. Jest to związane z tym, że te dwa rodzaje kawy różnią się między sobą smakiem, wyglądem ziaren oraz zawartością kofeiny [1].
Przeprowadzono wiele badań dotyczących wpływu spożywania kawy na zdrowie. Naukowcy z Północnej Irlandii i Włoch w pracy przeglądowej stwierdzili, że spożycie kawy wpływa na organizm ludzki w zdecydowanie większej mierze pozytywnie (bądź obojętnie), aniżeli negatywnie. Jako przykład naukowcy podają związek pomiędzy piciem kawy a zwiększeniem ryzyka zachorowania między innymi na choroby serca czy choroby przewodu pokarmowego [2].
Przebadano siedem rodzajów kawy robusta i sześć rodzajów kawy arabica, które różniły się między sobą krajem pochodzenia. Próbki robusty pochodziły z Wietnamu i występowały w formie nieprażonej (tzw. zielonej RW) i prażonej (RWP), bezkofeinowej (RWD, RWDP) oraz poddanej procesowi obróbki parą wodną (RWS, RWSP). Kolejne kraje pochodzenia robusty to: Laos (RL, RLP), Indonezja (RIn, RInP) oraz Uganda (RUg, RUgP, RUb, RUbP). Kawa arabica pochodziła z Hondurasu (AH, AHP), Brazylii (AB, ABP), Peru (AP, APP), Gwatemali (AG, AGP), Kongo (AC, ACP) oraz Laosu (AL, ALP). Każda kawa występowała w formie prażonej (zawiera „P" w nazwie) oraz nieprażonej. Próbki kaw zostały uzyskane od producenta (Strauss Café, Poland).
Próbki kawy (0,5 g) zalewano 50 mL wrzącej wody i pozostawiano na okres 10 minut, po czym próbkę filtrowano, a następnie rozcieńczano do odpowiedniego stężenia. Analiza próbek przeprowadzono z użyciem wysokosprawnego chromatografu cieczowego (UltiMate 3000 firmy Dionex) sprzężonego z tandemowym spektrometrem mas (API 4000 QTRAP firmy Applied Biosystems/MSD Sciex). Spektrometr wyposażony był w źródło jonizacji typu elektrospray - TurboIonSpray (ESI).
Na podstawie badań stwierdzono związek między ilością fenolokwasów, a procesem prażenia. Proces ten zmniejsza stężenie kwasu chlorogenowego w próbce nawet o 44% dla kawy rubusty z Wietnamu. Brazylijska kawa arabica także wykazuje wzrost zawartości kwasu syrynginowego po

prażeniu (ponad trzykrotne zwiększenie stężenia), jednak w pozostałych kawach stężenie tego kwasu maleje wraz z prażeniem. Dla wszystkich próbek kawy kwas chinowy oraz synapinowy został oznaczony w większej ilości po prażeniu. Dla pozostałych związków (kwas kawowy, ferulowy oraz *p*-kumarowy) wykazano obniżenie stężenia wszystkich oznaczanych substancji po prażeniu (Tabela 1).

Tabela1. Zawartości fenolokwasów w naparach kaw Arabica i Robusta, z podziałem na ziarna prażone i nieprażone [µg/g].

	Kwas chlorogenowy	Kwas chinowy	Kwas kawowy	Kwas ferulowy	Kwas *p*-kumarowy	Kwas syrynginowy	Kwas synapinowy
RW	7845	4744	371,1	123,8	22,40	0,51	0,05
RWP	3496	8446	20,60	11,75	0,80	0,49	0,13
RWS	4318	7080	128,4	31,16	3,59	0,62	0,34
RWSP	4250	7134	39,31	11,80	1,20	0,43	0,34
AB	4755	5821	388,8	15,55	3,40	0,13	0,02
ABP	4888	7507	21,47	3,18	1,23	0,60	0,07
AG	6370	6059	57,22	18,34	10,21	0,35	0,03
AGP	4817	6862	23,49	3,02	1,22	0,35	0,16
AH	6769	5281	90,94	18,13	5,73	0,50	0,04
AHP	5795	7288	30,18	4,60	1,31	0,31	0,15

Stężenie kofeiny w kawie z Wietnamu było wyższe po procesie prażenia ziaren, także dla kawy bezkofeinowej (wzrost zawartości o 22%). Jest to związane z ekstrakcją kofeiny z zielonej kawy (ekstrakcja niecałkowita), natomiast proces prażenia kawy powoduje łatwiejsze wyekstrahowanie kofeiny [3]. Jedyny wyjątek w tej kategorii stanowi kawa, której ziarna poddano wcześniej obróbce parą wodną; w tym przypadku po prażeniu zawartość kofeiny zmalała o 11,5%. Dla trygoneliny zaobserwowano zwiększenie stężenia w czterech próbkach (robusta Laos, Uganda, Uganda Bugishu oraz arabica Laos) oraz zmniejszenie w pozostałych dziewięciu kawach. Dla kawy arabica pochodzącej z Peru zaobserwowano 43-krotny wzrost amidu, a dla robusty z Wietnamu 32-krotny wzrost. Zawartość kwasu nikotynowego zwiększała się wraz z prażeniem we wszystkich próbkach, prócz kawy arabica pochodzącej z Kongo. Zwiększenie stężenia teobrominy zaobserwowano w dziesięciu badanych próbkach, natomiast badania pozostałych próbek wykazały zmniejszenie zawartości tego związku. Po oznaczeniu teofiliny stwierdzono zmniejszenie jej stężenia po prażeniu dla kawy robusty z Wietnamu oraz z Ugandy Bubishu, oraz dla kawy arabica pochodzącej z Konga (Tabela 2).

Naukowcy z Niemiec dokonali przeglądu literaturowego i porównali 114 próbek kawy zielonej. Badania te potwierdzają zawartość trygoneliny w nieprażonych ziarnach kawy arabica na poziomie 9000 µg/g. Dla 90 próbek zielonej kawy robusta średnia wartość trygoneliny to 8000 µg/g. Jako, że w wysokich temperaturach trygonelina rozkłada się, jej stężenie po prażeniu maleje [4]. Potwierdzają to wyniki niniejszej pracy, dla których w dziewięciu z trzynastu próbek kaw poziom trygoneliny osiągnął niższe stężenie po procesie palenia. Badacze z Tajwanu porównali zawartości niektórych fenolokwasów w próbkach kawy zielonej i palonej. Zbadane wartości dla kwasu chlorogenowego okazały się od dwóch do czterech razy większe niż uzyskane w niniejszej pracy, podobnie przedstawiały się wyniki w przypadku kwasu kawowego, którego było około 10 razy więcej oraz kwasu ferulowego; jego wartości okazały się około 20 razy większe od uzyskanych powyżej. W przypadku kofeiny jednak stężenie było zbliżone do powyższych wyników. Może to być spowodowane różnymi metodami ekstrakcji tych związków z próbek kawy [5]. Wyniki badań naukowców z Brazylii także potwierdzają zmniejszanie zawartości fenolokwasów oraz alkaloidów po prażeniu, z wyjątkiem kofeiny, której stężenie było wyższe po procesie palenia ziaren kawy.

Tabela 2. Porównanie zawartości alkaloidów w naparach kaw Arabica i Robusta, z podziałem na ziarna prażone i nieprażone [μg/g].

	Kofeina	Trygonelina	Amid nikotynowy	Teobromina	Teofilina	Kwas nikotynowy
RW	16208	7981	3,59	12,80	80,99	0,35
RWP	20616	5375	118,7	17,20	4,38	1,90
RWS	19246	9105	8,76	15,28	15,38	0,47
RWSP	17027	7938	18,56	14,29	17,80	1,62
RWD	192,2	8292	4,76	12,71	13,87	0,32
RWDP	233,9	7175	31,38	16,48	16,60	0,56
RL	7299	3315	3,33	5,59	6,99	0,17
RLP	21494	4512	69,21	7,11	9,14	0,95
RIn	6321	3679	2,63	20,67	4,88	0,45
RInP	12675	3049	78,72	27,26	81,66	0,98
RUg	7742	3574	3,32	5,90	9,57	0,14
RUgP	10392	3624	43,30	12,75	10,18	0,75
RUb	6000	3530	1,94	8,36	4,25	0,31
RUbP	7543	4345	41,29	12,19	2,92	1,67
AB	7822	9518	1,44	9,66	1,64	0,55
ABP	10113	7675	56,68	10,76	2,77	1,27
AG	8033	7812	2,54	10,05	0,95	0,19
AGP	9677	7627	22,56	13,45	1,87	0,95
AH	6291	7905	1,55	14,79	1,39	0,45
AHP	10221	7573	22,62	13,72	2,38	0,79
AP	7104	9315	1,67	8,17	2,15	0,35
APP	9762	7151	73,69	12,83	3,10	1,11
AL	3943	2442	2,12	9,54	1,40	0,45
ALP	10734	3530	23,11	9,52	6,36	1,26
AC	6631	9362	1,82	9,24	5,05	1,21
ACP	10172	9120	19,94	12,67	3,46	1,10

Powyższe badania dowodzą zmian składu kawy w zależności od obróbki jej ziaren. Po paleniu ziaren następuje zwiększenie zawartości takich związków jak kofeina, teobromina, teofilina, witamina B3, kwas chinowy oraz kwas synapinowy. Zmniejszeniu natomiast ulegają zawartości trygoneliny, kwasu chlorogenowego, kwasu ferulowego, kwasu kawowego, kwasu syrynginowego i kwasu *p*-kumarowego.

Literatura:

[1] M.S. Butt, M.T. Sultan (2011) *Coffee and its consumption: Benefits and risks*, Critical Reviews in Food Science and Nutrition 51:363-373

[2] L.K. Pourshahidi, L. Navarini, M. Petracco, J.J. Strain (2016) *A comprehensive overview of the risks and benefits of coffee consumption*, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 15:671-684

[3] M. Spiro, J.E. Hunter (1985) *The kinetics and mechanism of caffeine infusion from coffee: The effect of roasting*, Journal of the Science of Food and Agriculture 36:871-876

[4] A. Stennert, H.G. Maier (1994) *Trigonelline in coffee II. Content of green, roasted and instant coffee*, Lebensmittel-Untersuchung und Forschung 199:198-200

[5] K. Belguidoum, H. Amira-Guebailia, Y. Boulmokh, O. Houache (2014) *HPLC coupled to UV–vis detection for quantitative determination of phenolic compounds and caffeine in different brands of coffee in the Algerian market*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45:1314-1320

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

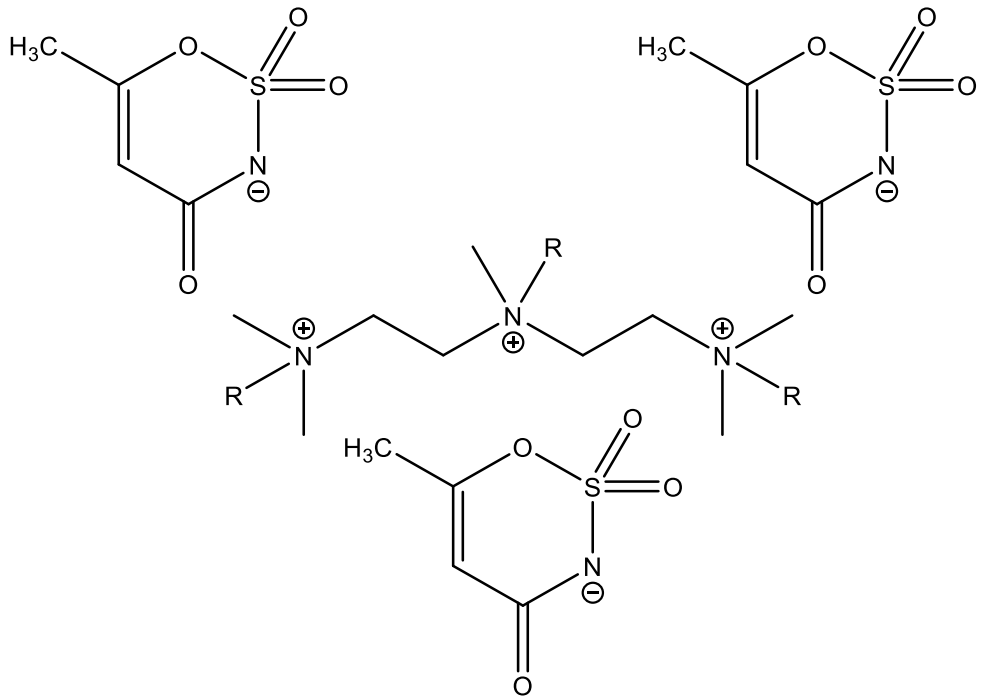
AKTYWNE BIOLOGICZNIE TRISAMONIOWE CIECZE JONOWE

Monika Akwarska[1], Damian Kaczmarek[1]*, Michał Niemczak[1], Tomasz Rzemieniecki[1], Daria Czuryszkiewicz[1], Tomasz Klejdysz[2]

[11]Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań
[2] Instytut Ochrony Roślin – Instytut Badawczy w Poznaniu, Adres
** e-mail: damian.rom.kaczmarek@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Trisamoniowe ciecze jonowe to sole zbudowane z kationu zawierającego trzy czwartorzędowe atomy azotu oraz anionów. Dobór odpowiedniego kationu oraz anionu umożliwia uzyskanie odpowiednich właściwości fizykochemicznych. Kation soli trisamoniowych został wytypowany do otrzymania nowych deterentów pokarmowych ze względu na możliwość wprowadzenia trzech anionów o aktywność biologicznej. W wyniku tego opracowano metodę syntezy nowych cieczy jonowych z anionem acesulfamu, a także zbadano podstawowe właściwości fizykochemiczne. Określono również możliwość zastosowania otrzymanych związków jako deterentów pokarmowych.

Ciecze jonowe to sole zbudowane z kationu organicznego oraz anionu organicznego lub nieorganicznego, o temperaturze topnienia poniżej 100°C. Ze względu na budowę kationu ciecze jonowe dzieli się na amoniowe, fosfoniowe, sulfoniowe i oksoniowe. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się ciecze jonowe zawierające kation amoniowy. Od momentu otrzymania pierwszej amoniowej cieczy jonowej powstały liczne opracowania literaturowe oraz patenty, dlatego podzielono amoniowe ciecze jonowe ze względu na ilość czwartorzędowych atomów azotu w strukturze kationu. Ciecze jonowe posiadające w strukturze trzy czwartorzędowe atomy azotu zwyczajowo nazywa się trojaczkami lub trisamoniowymi cieczami jonowymi. Możliwość wprowadzenia trzech przeciwjonów daje perspektywę modyfikacji ich właściwości fizykochemicznych oraz potencjału aplikacyjnego. Ciekawymi właściwościami niektórych trojaczków jest wysoka aktywność powierzchniowa i wysoka stabilność termiczna. [1, 2]
Przechowywanie plonów z pól uprawnych wiąże się z narażeniem ziaren na zniszczenie przez szkodniki, co stanowi istotny problem w produkcji żywności. W celu zwalczania szkodników magazynowych można zastosować deterenty pokarmowe, atraktanty lub środki owadobójcze. Każdy z wymienionych preparatów ma odmienny sposób działania. Środki owadobójcze są to substancje mające na celu zabicie owada, niestety mechanizm ich działania jest często nieselektywny, wskutek czego mogą stanowić zagrożenie dla owadów pożytecznych. Natomiast atraktanty są to substancje wabiące owady zagrażające zbiorom i używa się ich np. w pułapkach. Ostatnie i zarazem najbardziej popularne to deterenty pokarmowe, które działają na narząd smaku owada, sprawiając, że przestaje dostrzegać potencjalne pożywienie. Ze względu na to, że substancje te nanosi się bezpośrednio na zmagazynowane ziarno, muszą być to środki bezpieczne dla ludzi [3].
W wyniku połączenia kationu trisamoniowego z anionem acesulfamu otrzymano nowe ciecze jonowe (Rys. 1.).



Rysunek 1. Wzór triacesulfamu trisamoniowego

Opracowana metodyka syntezy pozwoliła uzyskać związki z wysoką wydajnością, a ich struktury chemiczne zostały potwierdzone na podstawie analizy protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Zbadano również podstawowe właściwości fizykochemiczne (rozpuszczalność, współczynnik refrakcji itp.) oraz określono aktywność deterentną wobec szkodników magazynowych.

Literatura:

[1] J. Pernak, T. Rzemieniecki, K. Materna (2016) *O cieczach jonowych „w pigułce" (historia, właściwości i rozwój)*, CHEMIK 70:471–480
[2] M. Niemczak, R. Giszter, K. Czerniak, K. Marcinkowska, F. Walkiewicza (2015) *Bis(ammonium) ionic liquids with herbicidal anions*, RSC Advances:15487–15493
[3] E. Paruch (2001) *Naturalne i syntetyczne antyfidanty owadów, część I*, Wiadomości chemiczne 55:1–2, 98

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

L-KARNITYNOWE CIECZE JONOWE – SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI

Agnieszka Biedziak*, Damian Kaczmarek, Kamil Czerniak, Tomasz Rzemieniecki, Anna Turguła, Daria Czuryszkiewicz, Michał Niemczak

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4
** e-mail:agnieszka.l.biedziak@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Czwartorzędowe sole amoniowe (CSA) znane są ze swojej aktywności przeciwbakteryjnej i przeciwgrzybicznej. Wiele ciekłych związków jonowych, syntezowanych jest z naturalnie występujących związków organicznych, posiadających zdolność do inhibitowania wzrostu mikroorganizmów lub działania biobójczego. Dzięki niskiej toksyczności dla organizmów wyższych i środowiska naturalnego, mogą być skutecznie używane w modyfikacji znanych od dawna substancji leczniczych. Tym samym CSA mogą spełniać rolę nośników leków i wpływać na poprawę lub zmianę działania oraz zwiększanie bezpieczeństwa stosowania aktywnych związków farmaceutycznych. W wyniku reakcji protonowania L-karnityny kwasami organicznymi o działaniu biologicznym otrzymano pięć cieczy jonowych.

Czwartorzędowe sole amoniowe tworzą kationy posiadające w swej strukturze dodatnio naładowany atom azotu, który podstawiony jest czterema grupami węglowodorowymi. CSA powszechnie występują w przyrodzie. Znaczna część z nich to różnego rodzaju metabolity, pełniące ważne funkcje biologiczne (na przykład karnityna i betaina). Czwartorzędowe sole amoniowe, ze względu na swoje właściwości chemiczno - fizyczne, są jedną z najdynamiczniej rozwijających się grup związków organicznych, wykorzystywanych w niemal wszystkich gałęziach przemysłu [1]. CSA, które charakteryzują się temperaturą topnienia niższą niż temperatura wrzenia wody nazwano cieczami jonowymi (ang. ionic liquids - ILs). Są to związki o charakterze jonowym, zbudowane najczęściej z kationu organicznego oraz anionu organicznego lub nieorganicznego. Niska temperatura topnienia jest efektem niskiej symetrii i dużych rozmiarów kationu. Ciecze jonowe są związkami projektowalnymi [2-4], dzięki czemu poprzez odpowiedni dobór kationu i anionu można otrzymać związki o pożądanych właściwościach.
L-Karnityna ((3R)-3-hydroksy-4-(*N*,*N*,*N*-trimetyloamonio)butanian) należy do grupy naturalnych betain. Podstawnik kwasowy powoduje, iż karnityna występuje w postaci dwóch izomerów optycznych. Jedynie lewoskrętna karnityna (L-karnityna) nie jest toksyczna dla organizmu i ma znaczenie w jego funkcjonowaniu. Związek syntezowany jest w organizmie z lizyny i metioniny, jednak ze względu na jego wysokie zapotrzebowanie, wymagane jest dostarczenie go wraz z pożywieniem. Największe ilości L-karnityny zawierają mięsa, natomiast syntetycznie otrzymuje się ją z gliceryny [5-6]. Najważniejszą funkcją L-karnityny w organizmie jest transport kwasów tłuszczowych oraz produktów ich utleniania poprzez błony mitochondrialne, ze względu na obecność reaktywnej grupy hydroksylowej. Oprócz tego L-karnityna odpowiada za transport i metabolizm węglowodanów oraz rozgałęzionych aminokwasów, a także detoksykację. Posiada zdolność do wiązania rodników acylowych, tlenowych i azotowych powstających, między innymi podczas metabolizmu leków [6]. W 2004 roku opublikowano badania wskazujące na właściwości bakteriostatyczne, bakteriobójcze i grzybobójcze chlorowodorku L-karnityny [7]. Wśród prostych substancji czynnych oraz nośników leków znajdujących zastosowanie w farmacji, wyróżnić można wiele zróżnicowanych związków. Jednymi z najbardziej rozpowszechnionych są kwasy organiczne znajdujące zastosowanie jako antyoksydanty, związki kompleksujące, czy środki przeciwbólowe. Związki te cechują się często również aktywnością wobec mikroorganizmów.

Celem przeprowadzonych badań było otrzymanie cieczy jonowych z kationem (3*R*)-3-hydroksy-4-(*N*,*N*,*N*-trimetyloamonio)maślanowym (L-karnitynowym) oraz anionami złożonymi z małocząsteczkowych kwasów organicznych, znajdujących zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym. Do popularnych kwasów, znajdujących zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, które zostały wykorzystane w syntezach należą: L-askorbinowy, cytrynowy, galusowy, D-glukonowy, oraz salicylowy. Struktury otrzymanych związków potwierdzono wykonując i analizując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Przeprowadzono także badania mające na celu określenie podstawowych właściwości fizykochemicznych, takie jak temperatura topnienia, rozpuszczalność w stosowanych w przemyśle rozpuszczalnikach, współczynnik refrakcji, czy stabilność termiczna.

Synteza L-karnitynowych cieczy jonowych polegała na reakcji pomiędzy L-karnityną, a wybranymi kwasami organicznymi w rozpuszczalniku jakim był metanol. Reakcje prowadzone były w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, po czym odparowano rozpuszczalnik z układu. Wszystkie otrzymane związki suszono w temperaturze 60°C przez 24 godziny. W wyniku przeprowadzonych reakcji otrzymano pięć karnitynowych cieczy jonowych, a wydajność syntez przekroczyła 86%.

Zaobserwowano, iż L-askorbinian, cytrynian, galusan i D-glukonian charakteryzują się identycznymi rozpuszczalnościami - tworzą roztwory w wysoce polarnych rozpuszczalnikach, takich jak woda, metanol i DMSO. Wszystkie wymienione związki łatwo rozpuszczają się również w 0,1 M kwasie solnym. Wszystkie z otrzymanych soli rozpuszczają się w metanolu. Zgodnie z przewidywaniami nie obserwuje się solwatacji w heksanie, toluenie czy chloroformie. Współczynnik refrakcji badanych związków maleje wraz ze wzrostem temperatury. Uzyskane zależności cechują się przebiegiem liniowym, na co wskazują współczynniki korelacji bliskie 1. Dla soli L-karnitynowych odnotowano jedynie przemianę fazową ze stanu stałego w stan szklisty. Temperatura tych przemian mieści się w zakresie od -13,84 do 26,16°C, a jej wzrost pokrywa się ze wzrostem temperatury topnienia wyjściowych kwasów.

Literatura:

[1] A. Lipińska - Ojrzanowska, J. Walusiak – Skorupa (2014) *Czwartorzędowe związki amonowe - nowe zagrożenie w środowisku pracy*, Med. Pr., 65:675 - 682

[2] J. Pernak, T. Rzemieniecki, K. Materna, (2016) *Ionic liquids "in a nutshell" (history, properties and development)*, CHEMIK 9:471-480

[3] J. Pernak, M. Niemczak, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk (2013) *Ionic liquids as herbicides and plant growth regulators*, Tetrahedron 69:4665-4669

[4] K. Czerniak (2016) *Właściwości antyoksydacyjne cieczy jonowych na bazie witaminy C*, Chemik 70:521-526

[5] H. S. Różański, *Właściwości lecznicze wybranych związków naturalnych i półsyntetycznych. Carnitine (karnityna) i levocarnitine (lewokarnityna)*, [w:] http://www.rozanski.ch, [data dostępu:] 18.04.2017

[6] B. Rospond, J. Chłopicka (2013) *Funkcje biologiczne L-karnityny i jej zawartość w wybranych produktach spożywczych*, Przegląd Lekarski 70:85-91

[7] A. Olgun, O. Kisa, S.T. Yildiran, S. Tezcan, S. Akman, M.K. Erbil (2004) *Antimicrobial efficacy of L-carnitine*, Ann. Microbiol. 54:95-101

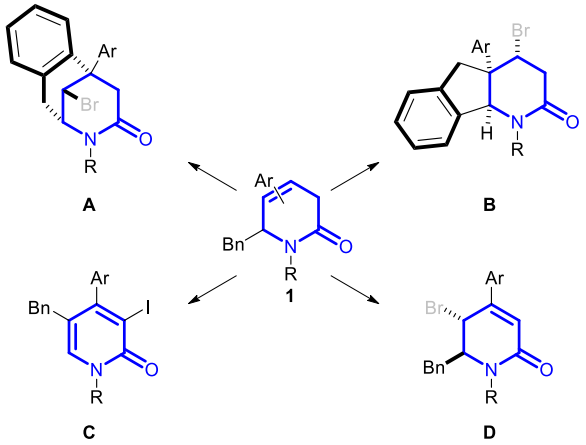
CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

INDUKOWANA HALOGENEM SYNTEZA RÓŻNORODNYCH ARYLOWYCH POCHODNYCH PIPERYDYN-2-ONÓW Z 2-PIRYDONÓW

Aleksandra Borzyszkowska, Łukasz Struk, Tomasz J. Idzik, Jacek G. Sośnicki*

Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin
** e-mail:sosnicki@zut.edu.pl*

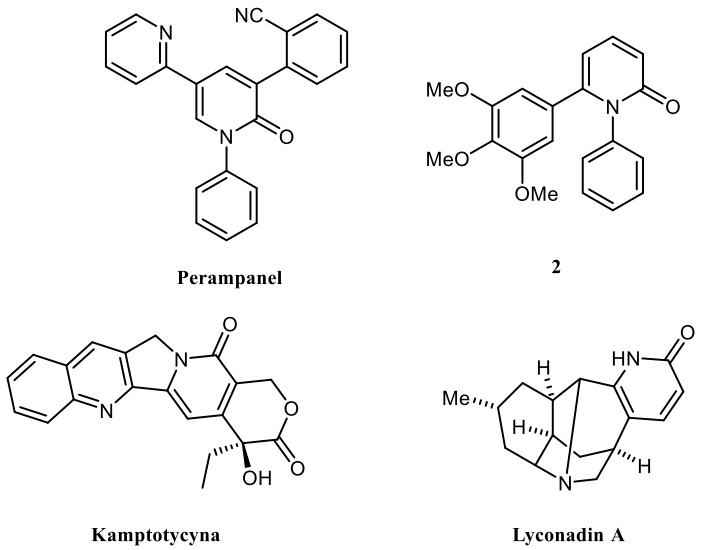
Abstrakt: W niniejszym komunikacie przedstawiona zostanie synteza różnie funkcjonalizowanych pochodnych piperydyn-2-onu z wykorzystaniem jednego układu macierzystego - 6-benzylo-3,6-dihydropirydyn-2-onu, otrzymanego z 2-pirydonu. W wyniku reakcji halokarbocyklizacji lub halogenowania arylowych pochodnych tego układu (**1**) uzyskano różne pod względem budowy produkty (**A, B, C, D**) w zależności od użytych substratów oraz zastosowanych warunków reakcji. W komunikacie zostanie też wykazane, że wprowadzenie atomu halogenu do struktur w/w produktów umożliwia dalszą ich funkcjonalizację. Taka strategia jest przykładem syntezy zorientowanej na różnorodność, która zapewnia łatwy dostęp do bibliotek strukturalnie odmiennych związków z pierścieniem piperydyny jako strukturą wiodącą.



Rysunek 1. Produkty A, B, C, D.

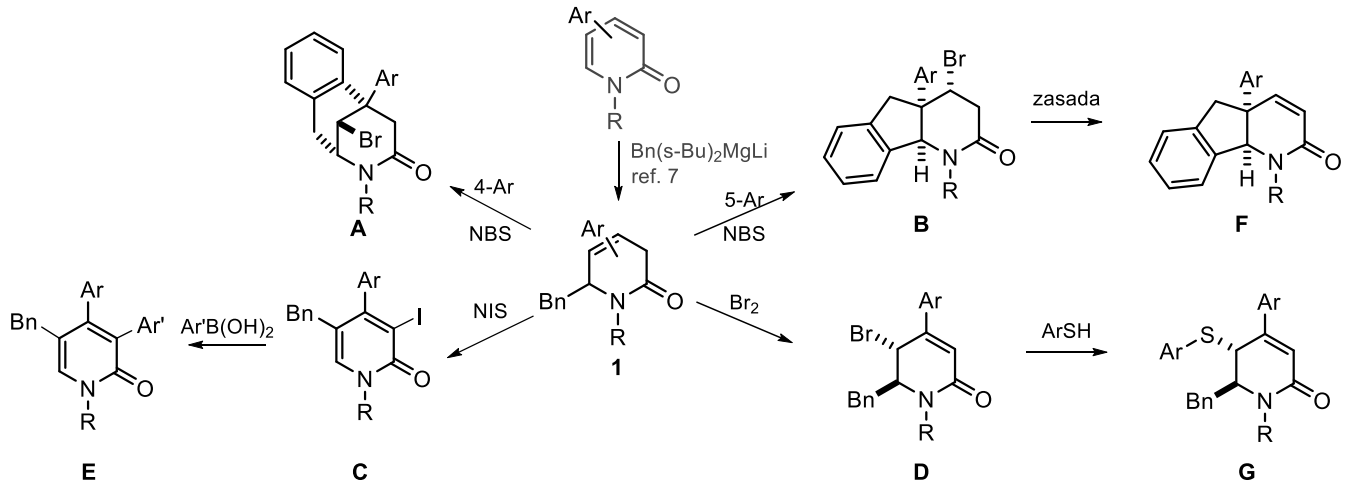
Heterocykliczne związki organiczne zawierające atom azotu w pierścieniu należą do jednych z najbardziej rozpowszechnionych związków bioaktywnych. Wśród nich są pochodne piperydyny, które występują w produktach syntetycznych oraz związkach naturalnych - alkaloidach. Udowodniono, że obecność pierścienia piperydyny w bioaktywnych pochodnych wpływa na ich wysoką aktywność biologiczną [1].

W ostatnich latach jako cele syntezy nowych potencjalnych farmaceutyków obierane są bardziej rozbudowane pochodne piperydyny, gdyż stwierdzono, że większa ich złożoność wpływa pozytywnie na selektywność działania biologicznego oraz zmniejsza ilość efektów ubocznych [2]. Przykładami takich związków mogą być pochodne piperydyny podstawione pierścieniami arylowymi, a szczególnie arylowe pochodne 2-pirydonu. Klasycznym przykładem jest tu perampanel, lek stosowany w epilepsji (Rys. 2) [3], a także związek **2** (Rys. 2), który posiada aktywność przeciwnowotworową wobec komórek raka jajnika oraz wątroby [4]. Obiecującymi farmakoforami wykazującymi wysoką aktywność przeciwnowotworową są wielopierścieniowe naturalne związki zawierające układ 2-pirydonu takie jak kamptotecyna (Rys. 2) [5] oraz Lyconadin A (Rys. 2), wykazujący cytotoksyczność wobec komórek raka nabłonka [6].



Rysunek 2. Związki biologicznie aktywne posiadające układ 2-pirydonu.

W niniejszym komunikacie przedstawiono syntezę kilku strukturalnie odmiennych pochodnych piperydyn-2-onu z 6-benzylo-3,6-dihydropirydyn-2-onu (**1**) jako uniwersalnego substratu oraz dalszą funkcjonalizację otrzymanych produktów. Istotnym elementem proponowanej strategii jest fakt otrzymania substratu **1** w prosty sposób, w wyniku wprowadzenia grupy benzylowej do 4- lub 5-arylopodstawionego 2-pirydonu [7]. Wykazano, że czynnikami, które umożliwiają dywersyfikację produktów to różny sposób usytuowania pierścieni arylowych, zastosowanie różnych związków halogenujących (takich jak: NBS, NIS, Br_2) oraz zastosowanie różnych warunków reakcji. Na przykład w reakcji cyklizacji 4-arylopodstawionej pochodnej dihydropirydyn-2-onu z N-bromosukcynoimidem otrzymano pochodną bromobenzomofanu **A** (schemat 1), który jest analogiem morfiny, znanej z silnych właściwości przeciwbólowych. Natomiast stosując kwaśne środowisko reakcji i brom cząsteczkowy otrzymano 5-bromo-podstawiony α,β-nienasycony δ-laktam **D** (schemat 1), w którym atom bromu zastąpiono następnie grupą tiofenolową (schemat 1, związek **G**). Ten sam substrat **1** w reakcji z N-jodosukcynoimidem, prowadzi do 3-jodopirydyn-2-onu **C** - substratu do arylowania Suzuki, w wyniku którego otrzymano pochodne **E** (schemat 1). Traktując pochodną 5-fenylo-3,6-dihydropirydyn-2-onu NBS-em otrzymano związek z układem heksahydroindenopirydyn-2-onu **B** (schemat 1), który powstał w wyniku nowego przegrupowania aza-pinakolinowego. Tego typu reakcja wraz z następczą eliminacją, prowadzącą do związku **F**, może być wykorzystana jako nowe syntetyczne narzędzie w otrzymywaniu naturalnych alkaloidów i związków alkaloidopodobnych.



Schemat 1. Różnorodne produkty otrzymane poprzez funkcjonalizację pochodnych 3,6-dihydropirydyn-2-onu.

Literatura:

[1] N. Kandepedu, I. Abrunhosa-Thomas, Y. Troin (2017) *Stereoselective strategies for the construction of polysubstituted piperidinic compounds and their applications in natural products synthesis,* Org. Chem. Front., 4, 1655-1704.
[2] S. Kallstrom, R. Leino (2008) *Synthesis of pharmaceutically active compounds containing a disubstituted piperidine framework*, Bioorg & med. Chem. 16:601-635
[3] A. Nakatani , K. Hirano , T. Satoh, M. Miura (2014) *Manganese-Mediated Ce-Selective Direct Alkylation and Arylation of 2 pyridones with Diethyl Malonates and Arylboronic Acids* J. Org. Chem, 79: 1377-1385.
[4] A.A. Krauze, R.O. Vitolinya, G.V. Zarin'sh, Yu. E. Pelcher, Z.A. Kalme, A.A. Kimenis, G. Ya Dubur (1985) *Synthesis and cardiovascular activity of substituted 3-cyano-3,4-dihydropyridine-2-thiones and 3-cyanopyridine-2-thiones*, Pharm. Chem. J., 19:313-318
[5] T. Chen, Y. Luo, Y. Hu, B. Yang, W. Lu (2013) *Synthesis and biological evaluation of novel 1,6-diaryl pyridine-2(1H)-one analogs*, Eur. J. Med. Chem., 64:613-620
[6] T. Nishimura, A. K. Unni, S. Yokoshima, T. Fukuyama (2011) *Concise Total Synthesis of (+)-Lyconadin* A, J. Am. Chem. Soc., 133:418-419
[7] J.G. Sośnicki, T. Idzik, A. Borzyszkowska, W. Wróblewski, G. Maciejewska, Ł. Struk (2017) *Addition of novel benzylmagnesium „ate" complexes of BnR_2MgLi type to 2-(thio)Pyridones and related compounds*, Tetrahedron, 73:481-493
[8] Y. Yu, G. Li, L. Zu, (2016) *The Development of Aza-Pinacol and Aza-Semipinacol Rearrangements for the Synthesis of Nitrogen-Containing Molecules,* Synlett, 27:1303-1309

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

SYNTEZA ORAZ WŁAŚCIWOŚCI ANTYOKSYDACYJNE CIECZY JONOWYCH OTRZYMANYCH ZE ZWIĄZKÓW POCHODZENIA NATURALNEGO – KWASU KOJOWEGO ORAZ KWASÓW POLIFENOLOWYCH

Kamil Czerniak*, Agnieszka Biedziak, Anna Turguła, Daria Czuryszkiewicz, Tomasz Rzemieniecki

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, Poznań
**e-mail: kamil.z.czerniak@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Ciecze jonowe na bazie surowców naturalnych stanowią obecnie istotną grupę związków, ze względu na niski koszt produkcji, odnawialne źródło surowców, biodegradowalność, a także niską toksyczność. Celem badań jest synteza nieopisanych dotychczas antyoksydacyjnych cieczy jonowych rozpuszczalnych w wodzie poprzez połączenie kationów amoniowych otrzymanych z naturalnego kwasu kojowego oraz anionów o działaniu przeciwutleniającym. Określenie właściwości antyoksydacyjnych cieczy jonowych zostało wykonane na podstawie badań z zastosowaniem rodnika DPPH oraz kationorodnika ABTS. Zastosowano także metody FRAP oraz CUPRAC pozwalające określić zdolność związków do redukcji odpowiednio jonów żelaza i miedzi.

Ciecze jonowe opisywane są jako związki występujące w stanie płynnym w temperaturze poniżej 100°C i składające się wyłącznie z jonów [1]. Obecnie badane ciecze jonowe zawierają w swojej strukturze przede wszystkim amoniowe kationy organiczne, zarówno alifatyczne, jak i aromatyczne (np. pirydyniowe). W przypadku anionów wyróżniamy pochodzenia nieorganicznego oraz organicznego. Ciecze jonowe znalazły szerokie zastosowanie w różnego typu reakcjach chemicznych i stanowią ekologiczne zamienniki dla lotnych, toksycznych rozpuszczalników. Wynika to z ich właściwości, takich jak niska prężność par, wysoka stabilność termiczna i chemiczna, a także możliwość odzysku i ponownego zastosowania. Jednakże, najbardziej interesującą cechą cieczy jonowych jest możliwość prostego modyfikowania właściwości, poprzez dobranie odpowiedniego kationu lub anionu [2].

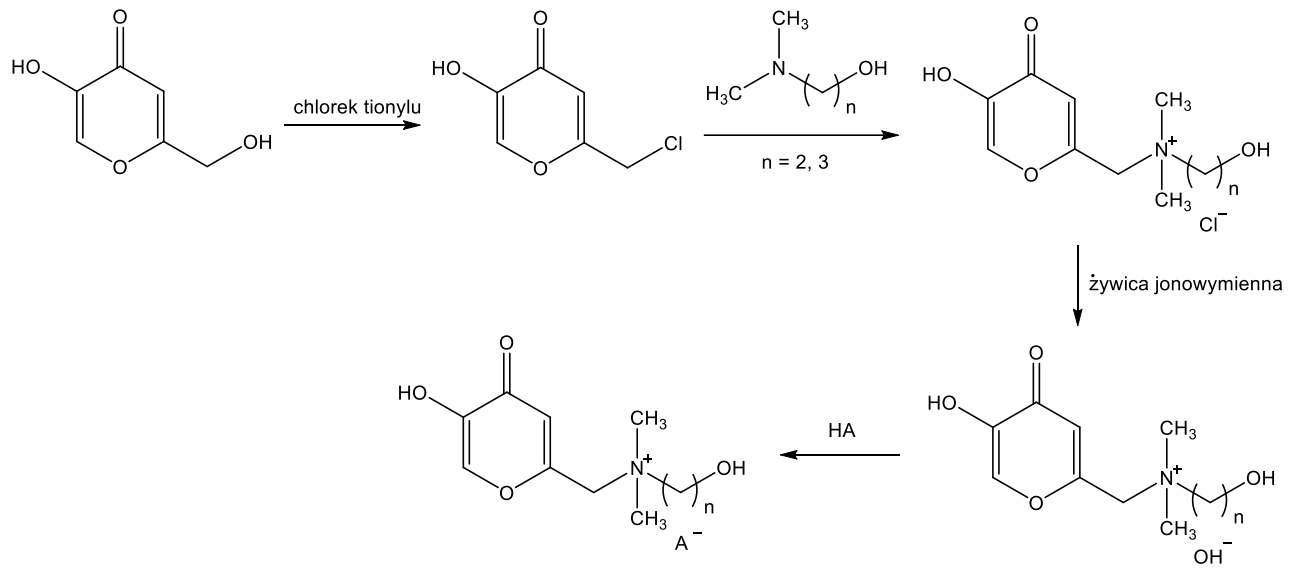
Przeciwutleniacze (antyoksydanty) to substancje zapobiegające procesom utleniania poprzez zmniejszanie ilości wolnych rodników lub chelatowanie jonów metali [3]. Związki te dzielą się na antyoksydanty enzymatyczne lub nieenzymatyczne, a także ze względu na rozpuszczalność. Przeciwutleniacze rozpuszczalne w wodzie występują głównie w płynie wewnątrzkomórkowym, zaś rozpuszczalne w tłuszczach zlokalizowane są w błonach komórek. Prawidłowo funkcjonujące organizm zachowuje równowagę pomiędzy produkcją i eliminacją wolnych rodników. Ich nadmiar w organizmie człowieka, a w szczególności reaktywnych form tlenu oraz azotu powoduje niszczenie komórek w wyniku peroksydacji lipidów lub transformacji DNA i może prowadzić do różnych stanów chorobowych, takich jak nowotwór, choroby układu krążenia, nadciśnienie oraz miażdżycę. Dostarczanie przeciwutleniaczy wraz ze spożywanym jedzeniem zmniejsza ryzyko wystąpienia chorób związanych ze zwiększoną ilością wolnych rodników.

W literaturze opisano kilka przypadków zastosowań cieczy jonowych wykazujących właściwości antyoksydacyjne. Są to przede wszystkim pochodne imidazolu zawierające w strukturze kationu grupę fenolową będącą pochodną butylowanego hydroksytoluenu. Przeciwutleniacze w postaci cieczy jonowych skutecznie zwiększają stabilność glikolu polietylenowego [4]. Jednakże obecnie badania

skupiają się głównie na rozpuszczalnych w wodzie cieczach jonowych otrzymanych z wykorzystaniem naturalnych kwasów będących antyoksydantami.

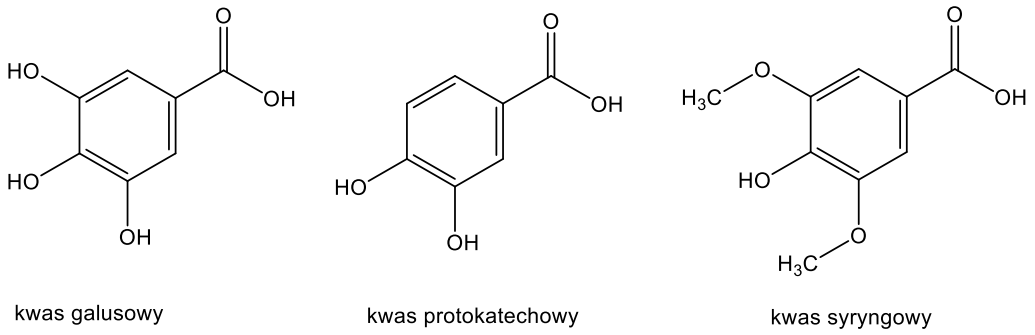
Celem badań jest otrzymanie nowych antyoksydantów w postaci amoniowych cieczy jonowych, w których w strukturze występuje zarówno kation, jak i anion na bazie surowców pochodzenia naturalnego. Ponadto zastosowany zostanie kation wykazujący właściwości chelatujące jony metali oraz zawierający różnego rodzaju podstawniki alkilowe, co pozwoli na określenie wpływu budowy cieczy jonowych na aktywność antyoksydacyjną oraz właściwości fizykochemiczne.

W pierwszym etapie badań otrzymano czynnik czwartorzędujący – kwas chlorokojowy. Substrat ten syntezowany jest poprzez reakcję chlorowania naturalnie występującego kwasu kojowgo, będącego ważnym metabolitem produkowanym przez różnego rodzaju grzyby (np. *Aspergillus*). Następnie, czwartorzędowe chlorki amoniowe zawierające w swojej strukturze kwas kojowy otrzymano na drodze reakcji czynnika czwartorzędującego z odpowiednią aminą trzeciorzędową. Syntezowane sole pełnią rolę prekursorów w syntezie antyoksydacyjnych cieczy jonowych. Ogólny przebieg reakcji zachodzących podczas syntezy cieczy jonowych przedstawiono na schemacie 1.



Schemat 1. Reakcja otrzymywania cieczy jonowych

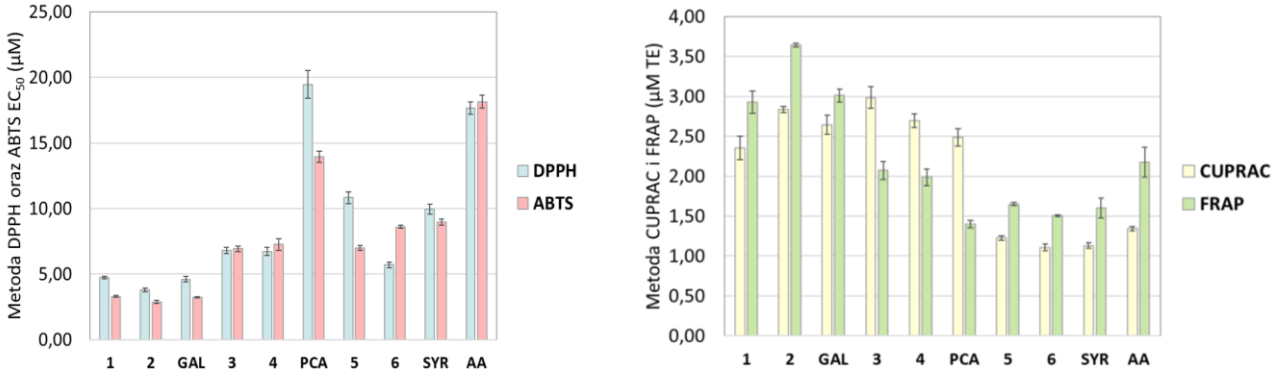
Kolejnym etapem syntezy było wprowadzenie do struktury cieczy jonowych anionów pochodzących od naturalnych kwasów polifenolowych, wykazujących właściwości antyoksydacyjne (rysunek 1). Źródłem anionu był między innymi kwas galusowy, protokatechowy oraz syryngowy.



Rysunek 1. Struktura anionów otrzymanych cieczy jonowych.

Struktury otrzymanych związków zostały potwierdzone za pomocą spektroskopii protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (^{1}H, ^{13}C NMR).

Ostatecznym etapem badań będzie określenie aktywności antyoksydacyjnej otrzymanych cieczy jonowych w porównaniu do wyjściowych kwasów oraz naturalnego przeciwutleniacza (witamina C) Właściwości przeciwutleniające określone zostały poprzez badanie z zastosowaniem stabilnego rodnika DPPH oraz kationorodnika ABTS (rysunek 2A). Ponadto zmierzona zostła zdolność cieczy jonowych do redukcji jonów żelaza(III) metodą FRAP oraz jonów miedzi(II) metodą CUPRAC (rysunek 2B)



Rysunek 2. Aktywność antyoksydacyjna (wartości EC_{50}) zmierzona za pomocą metody DPPH i ABTS (A) oraz za pomocą metody CUPRAC i FRAP (B). Kwas askorbinowy (AA) zastosowano jako związek referencyjny.

Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową nr 03/32/DSMK/0718

Literatura:

[1] R. D. Rogers, K. R. Seddon (2003) *Ionic Liquids--Solvents of the Future?,* Science, 302:792-793.
[2] M. Olkiewicz, M. P. Caporgno, J. Font, J. Legrand, O. Lepine, N. V. Plechkova, J. Pruvost, K. R. Seddon, C. Bengoa (2015) *A novel recovery process for lipids from microalgae for biodiesel production using a hydrated phosphonium ionic liquid*, Green Chemistry 17:2813-2824
[3] M. L. B. Almeida, W. E. D. S. Freitas, P. L. D. D. Morais, J. D. A. Sarmento, R. E. Alves (2016) *Bioactive compounds and antioxidant potential fruit of Ximenia americana L.*, Food Chemistry 192:1078-1082
[4] M. Cai, Y. Liang, M. Yao, Y. Xia, F. Zhou, W. Liu (2010) *Imidazolium Ionic Liquids As Antiwear and Antioxidant Additive in Poly(ethylene glycol) for Steel/Steel Contacts*, ACS Applied Materials & Interfaces 2:870-876

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

CIECZE JONOWE POCHODZENIA NATURALNEGO O DZIAŁANIU ANTYFIDANTNYM

Daria Czuryszkiewicz*, Damian Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Kamil Czerniak, Agnieszka Biedziak, Tomasz Klejdysz

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska,
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: daria.m.czuryszkiewicz@doctorate.put.poznan.pl

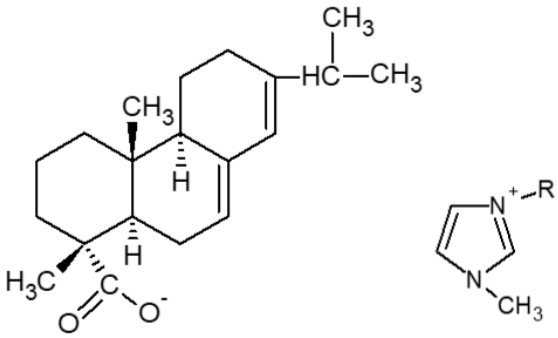
Abstrakt: Na całym świecie uprawa roślin zmaga się z wieloma chorobami i szkodnikami, co negatywnie wpływa na ilość i jakość uzyskiwanych plonów i produktów z nich uzyskiwanych. Rozwiązaniem tego problemu jest stosowanie substancji o działaniu deterentnym, które bezpośrednio nie zabijają szkodników, ale powodują zmniejszenie ich populacji poniżej poziomu szkodliwości. Ciecze jonowe, poza wysoką aktywnością herbicydową i fungicydową są również efektywnymi środki deterentnymi. Ze względu na ich budowę jonową, możliwy jest dobór anionu i kationu, otrzymując w ten sposób skuteczny środek antyfidantny. Wprowadzenie do struktury cieczy jonowej, anionu pochodzenia naturalnego pozwala uzyskać związek spełniający zasady zielonej chemii.

Co roku pomimo starannej pielęgnacji roślin zarówno w ogrodach jak i na polach uprawnych zmagamy się z wieloma chorobami i szkodnikami. Przyczyniają się one do gwałtownego pogorszenia ilości i jakości uzyskiwanych plonów i produktów z nich uzyskiwanych. W celu uchronienia się przed tym problemem stosowane są środki ochrony roślin, dzięki którym zapobiegawczo lub doraźnie eliminuje się agrofagi [1]. Repelenty pokarmowe, inaczej deterenty lub antyfidanty to związki chemiczne, które zalicza się do ekologicznych środków ochrony roślin. Ich aplikacja na rośliny lub produkty spożywcze skutkuje uniemożliwienie lub zmniejszenie pobierania pożywienia przez owady, ponieważ oddziałują one na narządy smaku, powodując zaprzestanie żerowania i w efekcie śmierć głodową. Antyfidanty mogą powodować również zaburzenia w rozwoju osobniczym owadów, behawioryzmie, płodności, a także mogą wydłużać rozwój larwalny [2,3]. Związkiem najlepiej poznanym pod względem właściwości deterentynych jest azadirachtyna, będąca substancją naturalną charakteryzującą się brakiem szkodliwości dla środowiska, biodegradowalnością, a także skutecznością wobec ponad 300 gatunków owadów. Azadirachtyna stanowi obiecującą broń w walce ze szkodnikami roślin uprawnych, jednak ze względu na swoją bardzo skomplikowaną strukturę jest trudno odtwarzalna w laboratorium, dlatego też poszukiwane są nowe deterenty – tanie i łatwe w produkcji [4].

Spośród wielu grup związków wykazujących właściwości deterentne wyróżnić można ciecze jonowe. Ze względu na ich budowę jonową, możliwy jest dobór anionu i kationu, otrzymując w ten sposób skuteczny środek antyfidantny. Wprowadzenie do struktury cieczy jonowej, anionu pochodzenia naturalnego pozwala uzyskać związek spełniający zasady zielonej chemii, co aktualnie jest bardzo pożądane [2,5,6]. Efekt ten można również osiągnąć wykorzystując w syntezie cieczy jonowych związki pochodzenia naturalnego. Przykładem źródła anionu pochodzenia naturalnego jest kwas abietynowy, występujący w żywicach drzew sosnowych. Kwas abietynowy wykazuje aktywność biologiczną oraz posiada unikatowe właściwości fizykochemiczne, dzięki którym ma zastosowanie w farmakologii, medycynie i kosmetyce [7].

Celem badań było opracowanie efektownej metody otrzymywania cieczy jonowych o aktywności deterentnej, składających się z kationu 1-alkilo-3-metyloimidazoliowego i anionu abietynowego, których struktury przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Abietyniany 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe



Lp.	R	Wyd [%]
1	C_2H_5	89
2	C_4H_9	86
3	C_6H_{13}	90
4	C_8H_{17}	89
5	$C_{10}H_{21}$	92
6	$C_{12}H_{25}$	89
7	$C_{16}H_{33}$	89

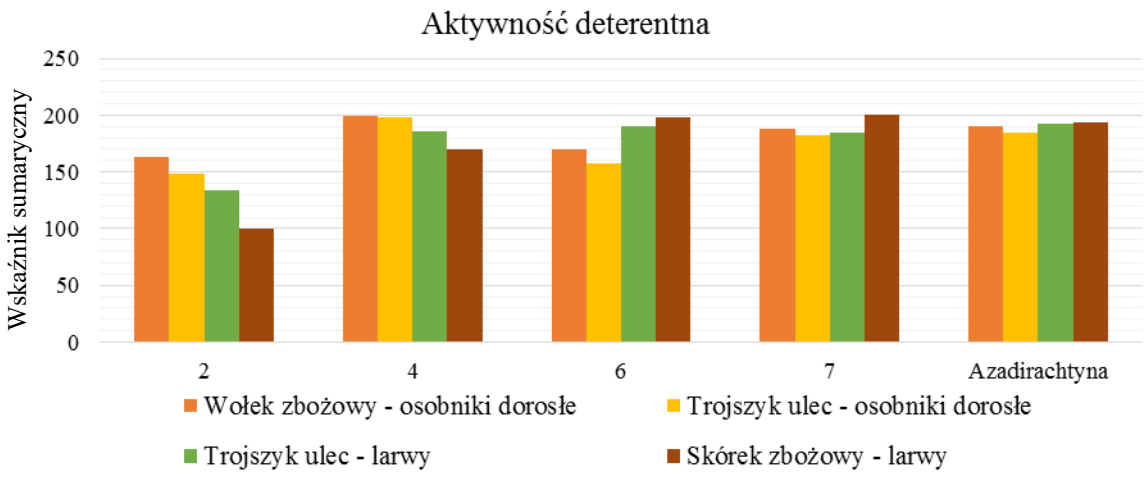
Ciecze jonowe otrzymano na drodze dwuetapowej reakcji z wysoką wydajnością, przekraczającą 86%. Struktury syntezowanych abietynianów potwierdzono za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (^{1}H NMR oraz ^{13}C NMR). W kolejnym etapie prac wyznaczono ich właściwości fizykochemiczne, tj. stabilność termiczną, przemiany fazowe, współczynnik refrakcji, rozpuszczalność w wodzie i dziewięciu najpopularniejszych rozpuszczalnikach organicznych. Zaobserwowano, że wszystkie otrzymane związki są rozpuszczalne w chloroformie, toluenie i metanolu. Na podstawie analizy wyników DSC/TG wnioskuje się, że wszystkie syntezowane związki posiadają temperaturę zeszklenia w przedziale od -6,5 do 41,2°C, co pozwala na zaklasyfikowanie ich do grupy cieczy jonowych.

Badania aktywności deterentnej otrzymanych cieczy jonowych przeprowadzono na dorosłych osobnikach wołka zbożowego (łac. *Sitophilus granarius*), larw skórka zbożowego (łac. *Trogoderma granarium*) oraz osobników dorosłych i larwach trojszyka ulca (łac. *Tribolium confusum*). Badania przeprowadzone na szkodnikach magazynowych wykazały równą lub przewyższającą skuteczność otrzymanych abietynianów w porównaniu z azadirachtyną. Ocena właściwości deterentnych oparta jest na porównaniu właściwości i wskaźnika sumarycznego otrzymanych związków do azadirachtyny, która jest obecnie uważana za substancję najbardziej skuteczną, mającą najwyższe wskaźniki w testach deterentnych. Kryteria oceny właściwości deterentnych zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Kryteria oceny właściwości deterentnych

Wskaźnik sumaryczny T	**Aktywność deterentna**
200-151	Bardzo dobra
150-101	Dobra
100-51	Średnia
50-0	Słaba

Uzyskane wartości wskaźników sumarycznych dla wszystkich owadów skorelowano z wartościami charakteryzującymi azadirachtynę i przedstawiono graficznie na rysunku 1.



Rysunek 1. Średnie wartości wskaźników deterentnych dla badanych abietynianów i azadirachtyny

Analiza badań aktywności biologicznej wszystkich zsyntezowanych cieczy jonowych na przykładzie osobników dorosłych wołka zbożowego, larwach skórka zbożowego oraz na osobnikach dorosłych i larwach trojszyka ulca, ujawniła ich skuteczność i stanowią one przykład cieczy jonowych o właściwościach deterentnych, pochodzenia naturalnego.

Literatura:

[1] W. Seńczuk [red] (2005), *Toksykologia współczesna wydanie I*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa.
[2] J. Nawrot, T. Klejdysz (2013), *Ciecze jonowe jako deterenty pokarmowe szkodników magazynowych,* Przem. Chem., 92:1643-1645
[3] K. Czerniak, R. Giszter, M. Niemczak, F. Walkiewicz, T. Klejdysz (2014), *Amoniowe ciecze jonowe zawierające grupę estrową jako deterenty pokarmowe owadów*, Przem. Chem., 93:1632-1636
[4] http://biotechnologia.pl/biotechnologia/artykuly/azadirachtyna-naturalny-pestycyd-wytwarzany-przez-rosline,12968
[5] J. Pernak, K. Wasiński, T. Praczyk, J. Nawrot, A. Cieniecka-Rosłonkiewicz, F. Walkiewicz, K. Materna (2012), *Sweet ionic liquids-cyclamates: Synthesis, properties and application as feeding deterrents*, Sci. China Chem., 55: 1532-1541.
[6] J. Pernak, et al. (2013), *RSC Adv*., 3:25019-25029
[7] V.V.Tatarchuk, A.P. Sergievskaya, V.I. Zaikovsky, I.A. Druzhinina, S.A. Gromilov, P.E. Plyusnin, P.S. Popovetsky (2015), *Preparation and properties of gold nanoparticles stabilized by abietic acid*, Russ. J. Inorg. Chem., 60:244-251

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

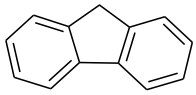
SYNTEZA PRĘTOPODOBNYCH POCHODNYCH FLUPRENU

Ewelina Dmochowska[1]*, Przemysław Kula[2]

[1] Zakład Chemii, Instytut Chemii, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, ul.Kaliskiego2, 00- 908 Warszawa
[2] Zakład Chemii, Instytut Chemii, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
** e-mail: ewelina.dmochowska@wat.edu.pl*

Abstrakt: Fluoren należy do grupy związków wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Cząsteczka fluorenu zbudowana jest z trzech pierścieni, dwóch pierścieni benzenowych połączonych jednym pierścieniem pięciowęglowym. Fluoren jak i jego pochodne są bardzo często wykorzystywane w przemyśle np. do produkcji farb, pestycydów i polimerów, z których produkuje się organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED's). Celem niniejszej pracy było zapoznanie się z metodami syntezy sfunkcjonalizowanych pochodnych fluorenu. Wykorzystanie cząsteczki fluorenu jako głównego elementu budulcowego jest rozpoznaniem nowej tematyki badawczej. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano trzy związki bocznie 2,7-podstawione pochodne fluorenu, które charakteryzowały się występowaniem fazy nematycznej. Zbadano również wpływ długości bocznego podstawnika alkilowego na właściwości mezomorficzne otrzymanych molekuł. Szczegółowe wyniki badań zostaną przedstawione na posterze.

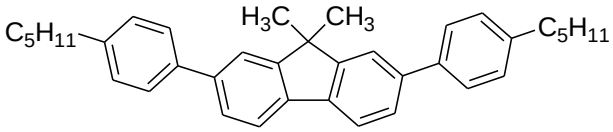
Ciekłe kryształy to substancje wykazujące stan przejściowy pomiędzy ciałem krystalicznym a cieczą izotropową. Substancje takie charakteryzują się lepkością oraz płynnością, są to typowe cechy cieczy izotropowych, wyróżnia je również dalekozasięgowe uporządkowanie molekuł oraz anizotropia właściwości fizycznych- typowe właściwości kryształów [1]. Substancje te są ważnym materiałem konsumpcyjnym wykorzystywanym w wielu dziedzinach przemysłu [2]. Najczęściej wykorzystuje się je do produkcji wyświetlaczy ciekłokrystalicznych (LCDs – Liquid Crystal Displeys) występujących w telefonach, telewizorach czy monitorach komputerowych, ale wykorzystuje się je również do produkcji wielu innych urządzeń niedisplejowych z obszaru optoelektroniki i telekomunikacji oraz innych urządzeń różnego zastosowania np. termometrów, przyrządów służących do termicznego mapowania i termografii oraz jako stacjonarną fazę w chromatografii gazowej. Znacznie większe zastosowanie w przemyśle znalazły ciekłe kryształy termotropowe, co determinowane jest parametrami charakteryzującymi te materiały tj. anizotropia optyczna oraz przenikalność dielektryczna. Swoboda w doborze układów rdzeniowych w przypadku dielektrycznie ujemnych nematyków, jest znacznie mniejsza niż w przypadku materiałów dodatnich. Ograniczyło to rozwój tych klas materiałów ciekłokrystalicznych o wysokiej anizotropii optycznej do dwóch podstawowych rodzin lateralnie fluoropodstawionych oligofenyli oraz fluorowanych pochodnych tolanów. Celem niniejszych badań było zastosowanie cząsteczki fluorenu jako głównego elementu budulcowego w molekułach ciekłokrystalicznych. Zastosowanie takiego układu aromatycznego wpływa na zwiększenie sprzężenia π elektronowego w molekule.



Rysunek 1. Struktura fluorenu

Fluoren jest związkiem należącym do grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Fluoren jak i inne związki oparte na fluorenie bardzo często wykorzystuje się w przemyśle, stosuje się je do produkcji farb, pestycydów, polimerów, z których produkuje się organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED's).[3]

Badania polegały na syntezie trzech 9,9-di-podstawionych prętopodobnych pochodnych fluorenu oraz na pomiarze ich właściwości fizykochemicznych tj. temperatury oraz entalpie przemian fazowych. W pozycji 9 wprowadzane były różne homologi łańcucha alkilowego.



Rysunek 2. Przykładowa modyfikacja fluorenu, tu: 2,7-*bis*(4-pentylofenylo)-9,9-dimetylo-9*H*-fluoren

Wykorzystując taką strukturę jako element budulcowy cząsteczki udało się uzyskać związki posiadające właściwości ciekłokrystaliczne. We wszystkich otrzymanych związkach zaobserwowano występowanie pożądanej fazy nematycznej. Zwiększanie długości bocznego podstawnika alkilowego w pozycji 9 wpływało na obniżenie temperatury klarowania.

Zastosowanie takiego typu elementu strukturalnego do projektowania materiałów nematycznych nie było do tej pory przedmiotem szerszych badań, stąd praca ta jest rozpoznaniem nowej tematyki badawczej.

Literatura:

[1] I. Dierking, (2003), *Textures of Liquid Crystals*, WILEY_VCH, Weinheim
[2] H. Stegemeyer, (1994), *Liquid Crystals,* Spring Science&Business Media
[3] A. Zhou, F. Pan, Ch. Zhu, L. Ye (2015), *Recent Progress towards Transition Metal-Catalyzed Synthesis of Fluorenes*, European Journal of Chemistry, 21:1-12

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

ZASTOSOWANIE SORBENTU AMBERLITE XAD-4 IMPREGNOWANEGO PIRYDYNOKETOKSYMEM W PROCESIE USUWANIA JONÓW

Kinga Filipowiak*, Karolina Wieszczycka

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 *Poznań*
**e-mail:kinga.filipowiak@student.put.poznan.pl*

Abstrakt: Zanieczyszczenie wód jonami metali ciężkich z przemysłu chemicznego, wydobywczego czy petrochemicznego jest poważnym zagrożeniem dla organizmów żywych. Nawet małe stężenie jonów pierwiastków takich jak miedź, nikiel czy kobalt w wodzie jest toksyczne i może prowadzić w najgorszych przypadkach do śmierci. Obecnie na skale przemysłową stosuje się wiele metod usuwania jonów metali ze ścieków przemysłowych. Są to między innymi: wytrącenie wodorotlenków, tlenków i soli zasadowych metali, ekstrakcja rozpuszczalnikowa czy wymiana jonowa. Alternatywą dla powszechnie stosowanych metod odzysku jonów metali są impregnowane sorbenty polimeryczne (SIR). Połączenie cech ekstrakcji rozpuszczalnikowej i wymiany jonowej okazało się skutecznym rozwiązaniem dla odzysku jonów metali. Celem badań było zbadanie właściwości ekstrakcyjnych sorbentu Amberlite XAD-4 z grupy sorbentów polimerowych impregnowanego oksymem 1-(2-pirydylo)tridekan-1-onu względem jonów miedzi(II), kobaltu(II) i niklu(II).

Impregnowane sorbenty polimerowe – SIRs (solvent impregnated resins) są materiałami sorpcyjnymi łączycymi zalety dwóch powszechnie stosowanych metod usuwania jonów metali z roztworów wodnych: ekstrakcji rozpuszczalnikowej i wymiany jonowej. Ekstrahent czyli impregnant osadzony jest na matrycy polimerowej i odziałowuje z nią za pomocą wiązań chemicznych bądź na zasadzie adsorpcji fizycznej.

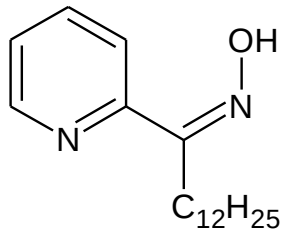
Rysunek 1. Uproszczony schemat impregnacji sorbentu metodą fizyczną. Źródło: opracowanie własne, 2017.

Jako pierwszy zaproponował impregnacje żywic jonowymiennych Warshawsky [1], który zaimpregnował β-difenylogliokysym na żywicy Amberlite XAD-2. Zalety stosowania sorbentów impregnowanych to: łatwość ich przygotowania, szeroki wybór reagentów ekstrakcyjnych o pożądanej selektywności. Dzięki uniwersalności procesu impregnacji sorbentów możemy otrzymać szereg odmian materiałów o właściwościach sorpcyjnych. Daje to możliwość lepszego doboru materiały do poszczególnych roztworów [2]. W metodzie impregnacji sorbentów polimerycznych grupy funkcyjne ekstrahentu nie są związane wiązaniami chemicznymi z matrycą polimerową, ale tylko powlekają jej powierzchnie. Jest to z jednej strony wada tego procesu ponieważ, może skutkować wymywaniem ekstrahenta z matrycy. Z drugiej strony jest to również zaleta gdyż pozwala to na wielokrotne wykorzystanie materiału sorpcyjnego [3]. Ponadto po zakończonym procesie można w łatwy sposób odzielić fazę wodną od materiału sorpcyjnego. Kolejną zaletą SIRs jest brak zjawiska emulgowania ekstrahenta co oznacza mniejsze jego straty.

Tabela 1. Zestawienie wad i zalet impregnowanych sorbentów polimerycznych. Źródło: opracowanie własne, 2017.

Wady SIRs	Zalety SIRs
• możliwość wymywania ekstrahenta z matrycy polimerowej • mała pojemność ekstrakcyjna	• wysoka selektywność w stosunku do jonów metali, • uproszczona aparatura • usuwanie substancji z roztworów rozcieńczonych • możliwość stworzenie materiałów o różnych właściwościach sorpcyjnych • brak emulgowania ekstahenta • znikome straty ekstrahenta

Sorbentem wykorzystanym w badaniach był produkowany przez firme Rohn and Haas sorbent o matrycy kopolimeru styreny i diwinylobenzenu o struktorze makroporowatej Amberlite XAD-4[4]. Przed przystąpieniem do procesu impregnacji sorbent został oczyszczony z ewentualnych zanieczyszczeń poprodukcyjnych zgodnie z zaleceniami producenta. Oczyszczony sorbent zaimpregnowano oksymem 1-(2-pirydylo)tridekan-1-onu.



2PC12

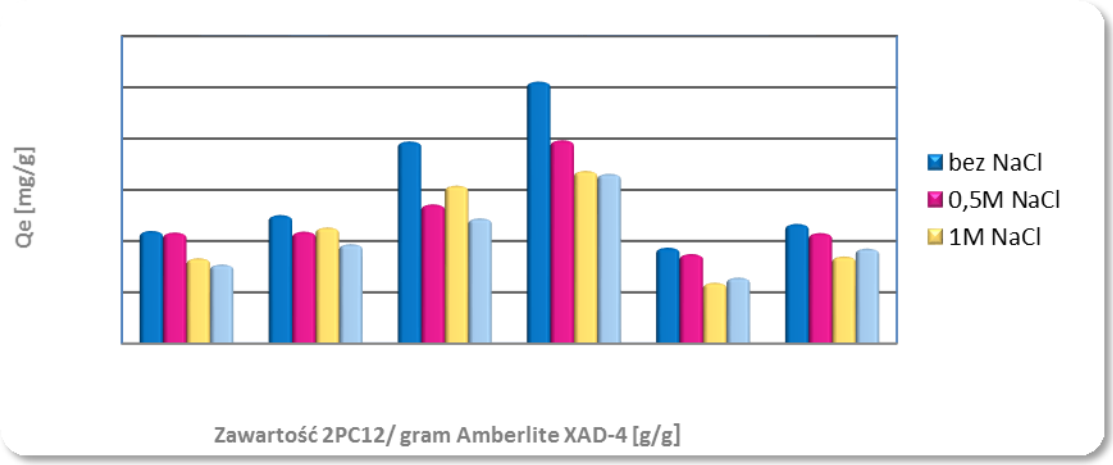
Rysunek 2. Struktura związku impregnującego – oksym 1-(2-pirydylo)tridekan-1-onu

Do każdej kolbki naważono 1 g sorbentu Amberlite XAD-4 i różną mase ekstrahenta w zakresie 0,12-1,5g. Jako rozcieńczalnika w procesie impregnacji użyto butan-2-onu. Badanie sorpcji jonów Cu(II), Co(II) i Ni(II) prowadzono metodą statyczną w kolbkach stożkowych o pojemności 100 cm^3. Do każdej z kolbek wprowadzono 0.1g sorbentu oraz 20 cm^3 roztworu wodnego zawierającego 50 mg/dm^3 metalu(II) w postaci soli siarczanowej oraz zmienne stężenie NaCl (0,5-2 mol/dm^3). Tak przygotowane kolbki mieszano w czasie od 1 do 60 min, a następnie fazę wodną oddzielano i analizowano na zawartości metalu metodą ASA (Z8200, Hitachi).
Na podstawie otrzymanych wyników obliczono zawartość w mg zaadsorbowanego jonu metalu(II) na 1 g sorbentu. Użyto do tego celu poniższego wzoru:

$$Q_e=((c_0-c)\cdot V)/m \qquad (1)$$

gdzie: c_0-początkowe stężenie jonów metalu w roztworze [mg/dm^3], c-stężenie jonów miedzi w roztworze [mg/dm^3], V-objętość roztworu [dm^3], m- masa sorbentu [g].

Uzyskane wyniki wykazały, że wszystkie przygotowane impregnowane sorbenty polimerowe wykazują właściwości sorpcyjne względem jonów miedzi(II), kobaltu(II) i niklu(II). Niezależnie od typy jonu w roztworze badanym, właściwości ekstrakcyjne otrzymanych SIRs rosły wraz ze wzrostem zawartości ekstrahenta w matrycy sorbentu aż do zawartości 0,75g 2PC12/g Amberlite XAD-4.



Rysunek 3. Wpływ zawartości ekstrahenta w materiale sorpcyjnym na proces sorpcji jonów miedzi(II). Źródło: opracowanie własne, 2017

Sorbenty zawierające większą zawartość ekstrahenta wykazały znaczny spadek właściwości ekstrakcyjnych, co głównie związane było ze zmniejszeniem powierzchni sorpcyjnej przez nadmiarową ilość ekstrahenta. Analiza wpływu składu fazy wodnej na proces sorpcji jonów metali wykazała, że w przypadku jonów miedzi(II) ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych w roztworze wodnym ilość wyekstrahowanego metalu maleje, w przypadku jonów niklu(II) najlepsze wyniki uzyskano dla roztworu zawierającego 0,5 mol/dm^3 NaCl, a w przypadku jonów Co(II) nie zaobserwowano jednoznacznej korelacji pomiędzy stężeniem Cl^- a wydajnością ekstrakcji.

Literatura:

[1] A. Warshawsky (1974) *Polystyren impregnated with β-diphenylglyoxime, a selective reagent for palladium*, Talanta 21:6
[2] F. Fitzpatrick (1997) *Solvent impregnated resins for the recovery of gold from gold(I)thiourea solution*, Rozprawa doktorska, Dublin City University
[3] F. Bari, S. Hossain, I.M. Mujtaba, S.B. Jamaluddin, K. Hussin (2009) *Simultaneous extraction and separation of Cu(II), Zn(II), Fe(III) and Ni(II) by polystyrene microcapsules coated with Cyanex 272*, Hydrometallurgy 95:308-315
[4]http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/amberlite_xad/amberlite_xad4/tds/amberlite_xad4.pdf (dostęp 12.10.2016)

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

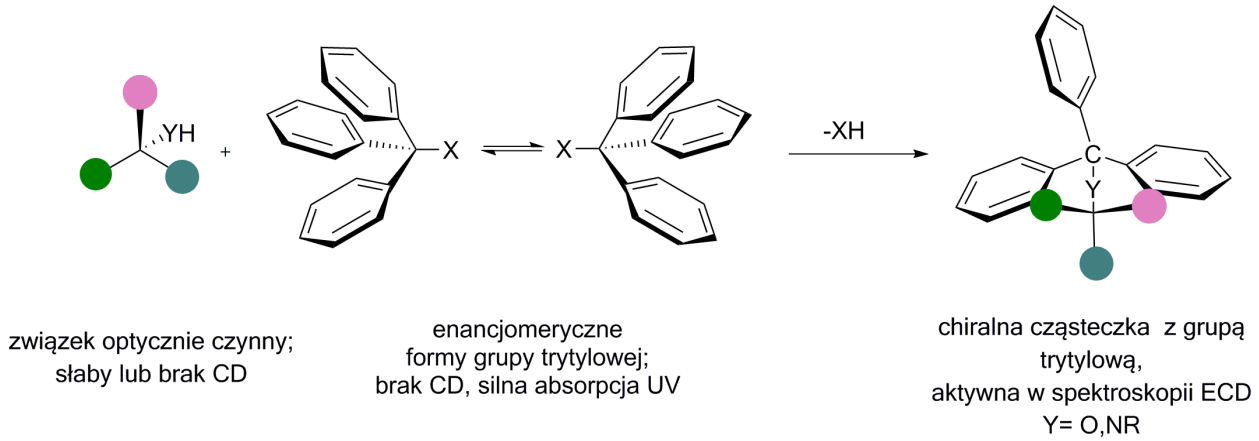
INDUKCJA I TRANSFER CHIRALNOŚCI W WYBRANYCH POCHODNYCH TRIFENYLOMETANU

Sylwia Górczyńska*, Marcin Kwit

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
** e-mail: sylwia.gorczynska@amu.edu.pl*

Abstrakt: Pochodne trifenylometanu są powszechnie stosowane w chemii organicznej jako grupa ochronna pierwszorzędowych alkoholi, amin i tioli . W stereochemii podstawnik trytylowy znalazł zastosowanie jako fragment reporterowy, zmieniający helikalność w chiralnym otoczeniu. Zjawiskiem, które można wówczas zaobserwować jest transfer chiralności od chiralnego, optycznie czynnego podstawnika (induktora) do konformacyjnie labilnej grupy trytylowej (reportera), związanej z induktorem kowalencyjnie bądź niekowalencyjnie. Zjawisko to można dogodnie obserwować za pomocą spektroskopii elektronowego dichroizmu kołowego (ECD). W celu wykazania zjawiska transferu chiralności otrzymałam serię wybranych optycznie czynnych pochodnych trifenylometanu, w których grupa trytylowa jest albo związana bezpośrednio z centrum stereogenicznym lub znajduje się od niego w odległości jednej grupy metylenowej. Zarejestrowane widma ECD pokazują znaczące efekty Cottona w rejonie charakterystycznym dla absorpcji grupy trytylowej, tym samym potwierdzając możliwość wystąpienia zjawiska transferu chiralności.

Chiralność można ogólnie określić jako nieidentyczność przedmiotu i jego odbicia lustrzanego. Nienakładalna na siebie para- przedmiot i jego odbicie lustrzane – nazywane są enancjomerami, a ogólnie stereoizomerami. Obszarem, gdzie chiralność odgrywa szczególną rolę jest synteza asymetryczna, zwłaszcza katalityczna [1]. Zjawiskiem obserwowanym w trakcie katalizowanych syntez asymetrycznych jest przeniesienie informacji o chiralności katalizatora na strukturę produktu. Takie zjawisko nosi nazwę transferu chiralności. Informacja o chiralności cząsteczki może być przekazana np. do fragmentu chromoforowego związanego z fragmentem chiralnym.



Rysunek 1. Ogólny schemat transferu chiralności w pochodnych trifenylometanu.

Konfiguracja absolutna cząsteczki induktora determinuje strukturę przyłączonej części chromoforowej (receptora, reportera). Chromoforem, który ostatnio jest przedmiotem naszego zainteresowania, jest grupa trifenylometylowa (CPh_3, trytyl, Tr) [2]. Zmiany struktury grupy trytylowej pod wpływem chiralnego otoczenia można dogodnie monitorować za pomocą spektroskopii dichroizmu kołowego i pozwala na

jednoznaczne wykazanie zjawiska transferu chiralności. Zastosowanie metod komplementarnych do CD, rentgenografii strukturalnej oraz obliczeń, umożliwia jednoznaczne określenie mechanizmu transferu chiralności od permanentnego centrum stereogenicznego do labilnego konformacyjnie chromoforu [3,4]. Związki z grupą trytylową znalazły zastosowanie w enancjoselektywnej inkluzji, czyli wybiórczym włączaniu cząsteczek gościa (o określonej konfiguracji) do sieci krystalicznej chiralnego gospodarza [5]. Dodatkowo zaobserwowałam zgodność pomiędzy widmami ECD zmierzonymi w cykloheksanie a widmami obliczonymi dla wybranych pochodnych. Zaproponowałam mechanizm transferu chiralności dla struktur bazowych: 2-trifenylometylocykloheksanolu oraz 2-(2,2,2-trifenyloetylo)oksiranu, oparty na analizie struktur konformerów obliczonych oraz obecnych w krysztale Porównałam struktury konformerów znalezionych w fazie stałej oraz w fazie gazowej dla cząsteczek: 2-trifenylometylocykloheksanolu oraz 2-(2,2,2-trifenyloetylo)oksiranu. W konformerach pierwszej cząsteczki zauważyłam dużą zgodność w helikalności grup trytylowych w obu fazach. Natomiast w drugiej cząsteczce, konformer obliczony, odpowiadający strukturze konformeru w krysztale, występuje w mniejszości. Wyjaśnić to można stabilizacją struktury w krysztale tego szczególnego konformeru przez oddziaływania C-H•••O.

Literatura:

[1] A. Rahman, Z. Shah (1993) *Steroselective Synthesis in Organic Chemistry*
[2] K. Mislow (1976) *Acc. Chem. Res.* 9:26-33
[3] J. Ściebura, P. Skowronek, J. Gawroński (2009) *Angew. Chem. Int. Ed.* 48:7069-7072
[4] P. Skowronek, J. Ścianowski, A. J. Pacuła, J. Gawroński (2015) *RSC Adv.* 5:69441-69444
[5] J. W. Steed, J. L. Atwood (2009) *Supramolecular Chemistry*

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

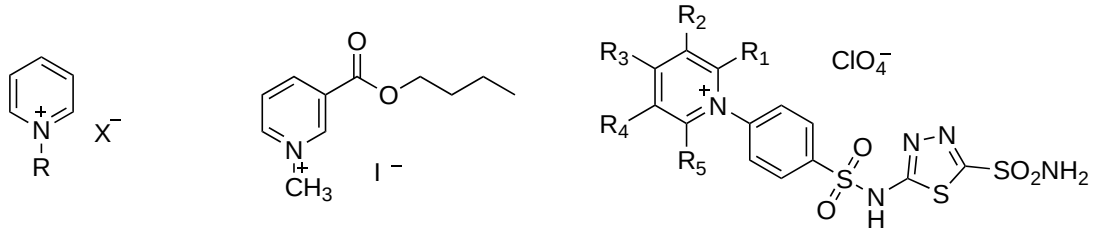
SYNTEZA NADCHLORANÓW PIRYDYNIOWYCH O *N*-ALKILOKARBOKSYLOWYCH PODSTAWNIKACH

Andrzej Günther*, Robert Pełech, Jacek Adam Soroka

Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
** e-mail: andrzej.gunther@zut.edu.pl*

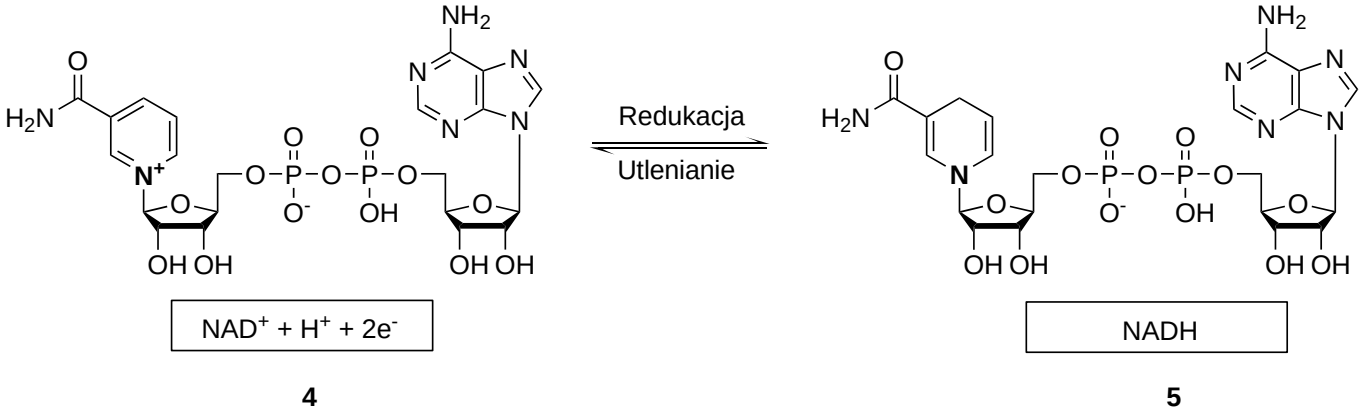
Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki syntezy 2,4,6-tripodstawionych nadchloranów pirydyniowych o *N*-alkilokarboksylowych podstawnikach otrzymanych z odpowiednich nadchloranów piryliowych oraz alkiloestrów *L*-alaniny.

Sole pirydyniowe należą do grupy heterocyklicznych soli organicznych o budowie jonowej (**1,** Rys.1). Wykorzystywane są w zielonej chemii jako kationowe środki powierzchniowo czynne, oraz ciecze jonowe o wysokiej pojemności cieplnej i bardzo dobrej przewodności prądu elektrycznego (**2**). Niektóre mają także zastosowanie w medycynie przy leczeniu chorób związanych z otyłością i nadciśnieniem, a także jako inhibitory anhydrazy węglanowej (**3**) [1-3].



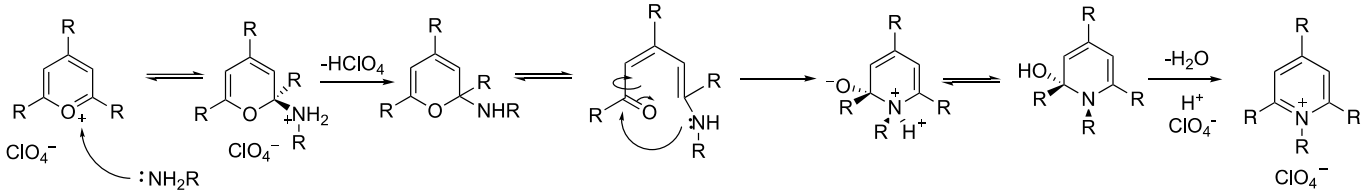
Rysunek 1. (**1**) Kation *N*-alkilopirydyniowy, R – prosta grupa alkilowa, X – anion np., Br^-, Cl^-, BF_3^-, ClO_4^-, (**2**) przykład cieczy jonowej, (**3**) przykład inhibitora anhydrazy węglanowej.

Związki pirydyniowe pełnią także ważne funkcje biologiczne jak np., dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy odgrywa ważną rolę w codziennym życiu każdej żywej komórki. Zarówno forma utleniona NAD^+ (**4**) jak i zredukowana NADH (**5**) znane są w naturze jako najsilniejsze środki utleniające i redukujące [4].



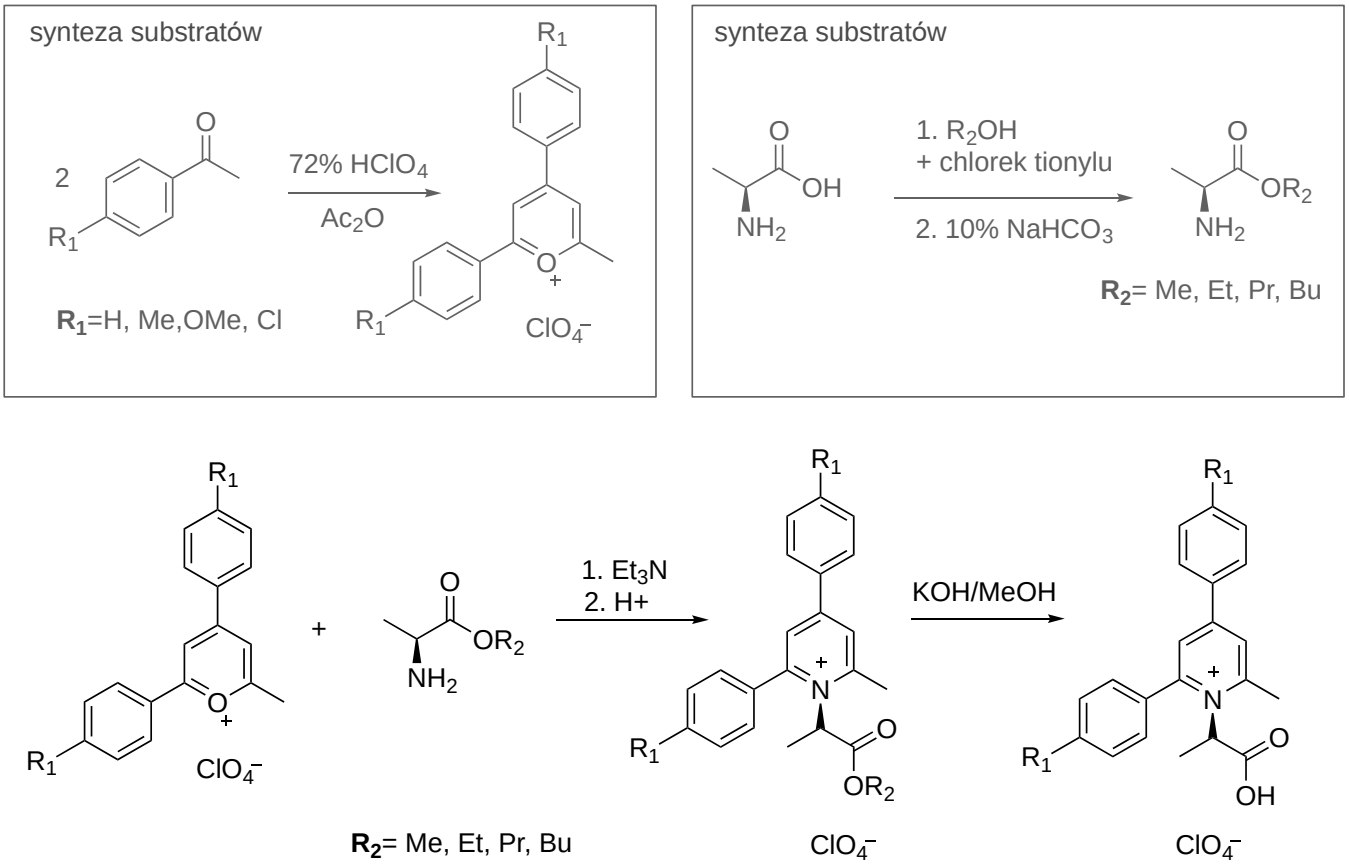
Rysunek 2. (**4**) Dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy utleniony, NAD^+, (**5**) forma zredukowana NADH.

Sole pirydyniowe w łagodnych warunkach można otrzymać na drodze substytucji nukleofilowej soli piryliowych ze związkiem posiadającym pierwszorzędową grupę aminową. Wysoka reaktywność soli piryliowych w stosunku do czynników nukleofilowych wynika z niedoboru elektronów na atomie tlenu. Mechanizm ten przebiega kolejno przez atak nukleofila (AN – ang. Attack of Nucleophile), otwarcie pierścienia (RO – ang. Ring Opening) i zamknięcia pierścienia (RC – ang. Ring Closing) – S_N(ANRORC). Ogólny mechanizm z czynnikiem nukleofilowym przedstawiono na rysunku 3. Etap otwarcia pierścienia piryliowego zachodzi szybko a szybkość samej reakcji wyznaczana jest przez etap zamknięcia pierścienia [1, 5].



Rysunek 3. Mechanizm substytucji nukleofilowej S_N(ANRORC).

Celem pracy było otrzymanie pochodnych nadchloranów piryliowych o alkilokarboksylowych podstawnikach na atomie azotu. W pierwszym etapie otrzymano nadchlorany piryliowe podstawione w pozycjach 2, 4 i 6 (Rys. 4), które poddano dalszej reakcji z estrami alkilowymi *L*-aminokwasów. W niniejszej pracy użyto estrowe pochodne *L*-alaniny.



Rysunek 4. Schemat syntez nadchloranów piryliowych o podstawnikach *N*-alkilokarboksylowych poprzez syntezę soli piryliowej z estrem aminokwasu i dalszą łagodną hydrolizę.

Bezpośrednie użycie *L*-aminokwasów jest uciążliwe z uwagi na bardzo trudną rozpuszczalność tych związków w typowych (i stosunkowo tanich) rozpuszczalnikach organicznych. Zastosowanie roztworów

wodnych jest niemożliwe, ponieważ woda działa na sole piryliowe jak czynnik nukleofilowy prowadząc do nieodwracalnego otwarcia pierścienia piryliowego. Przeszkodę tę ominięto przeprowadzając *L*-aminokwas w estry alkilowe, które bardzo dobrze rozpuszczały się w rozpuszczalnikach organicznych. Ostatnim etapem była łagodna hydroliza prowadząca do pożądanego produktu.

Literatura

[1] A. Günther, J. A. Soroka (2017) *Główne metody syntezy soli piryliowych*, Wiadomości chemiczne 71(1-2): 87-108
[2] A. Günther, J. A. Soroka (2017) *Synteza soli pirydyniowych o N-asymetrycznych podstawnikach*, Zagadnienia poruszane przez młodych naukowców. Edycja 9, Wydawnictwo Creativetime 25-29
[3] C. T. Supuran, A. Scozzafava, M. A. Ilies, F. Briganti (2008). *Carbonic anhydrase inhibitors: synthesis of sulfonamides incorporating 2,4,6-trisubstituted-pyridinium-ethylcarboxamido moieties possessing membrane-impermeability and in vivo selectivity for the membrane-bound (CA IV) versus the cytosolic (CA I and CA II) isozymes*. Journal of Enzyme Inhibition 15(4):381-401
[4] P. Belenky, K. L. Bogan, C. Brenner (2007) *NAD+ metabolism in health and disease*. Trends in Biochemical Sciences. 32(1):12-19
[5] A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, J. Joule, V. Zhdankin (2010). *Handbook of Heterocyclic Chemistry 3rd ed*., Elsevier, Amsterdam

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

SOLE CZWARTORZĘDOWE JAKO ŹRÓDŁO NOWYCH DETERENTÓW POKARMOWYCH

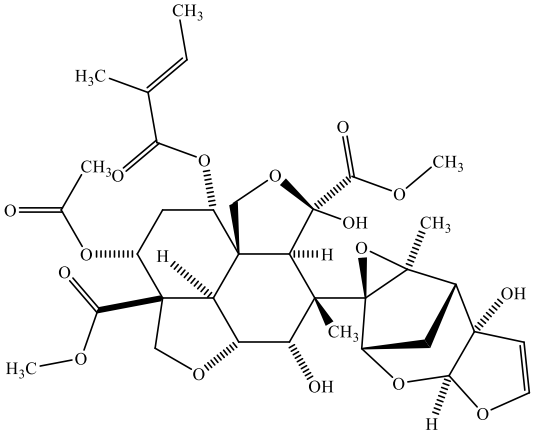
Damian Kaczmarek[1]*, Michał Niemczak[1], Tomasz Rzemieniecki[1], Agnieszka Biedziak[1], Anna Turguła[1], Tomasz Klejdysz[2]

[1] *Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska*
[2] *Instytut Ochrony Roślin – Instytut Badawczy w Poznaniu*
* *e-mail: damian.rom.kaczmarek@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Deterenty pokarmowe to substancje chemiczne, które w sposób nieinwazyjny usuwają szkodniki magazynowe. W celu znalezienia nowych i tańszych zamienników dostępnych w handlu środków postanowiono otrzymać i scharakteryzować nowe bisamoniowe sole czwartorzędowe, które będą posiadały aktywność deterentną wyższą niż azadirachtyna, która jest substancją o bardzo wysokiej skuteczności.

Wzrastające zapotrzebowanie na produkcję żywności spowodowało zwiększenie wykorzystania wszystkich dostępnych metod w celu uzyskania możliwie dużej wydajności produkcji pożywienia z roślin uprawnych. Jednak ochrona roślin na polach z wykorzystaniem metod fizycznych oraz chemicznych, nie jest jedynym sposobem mającym na celu dostarczenie do konsumentów oraz firm produktu o wysokiej jakości. Celem ochrony magazynowanych produktów uzyskanych z uprawy rolnej stosuje się różnego rodzaju substancje chemiczne. Można do nich zaliczyć np. atraktanty lub deterenty pokarmowe. W skrajnych przypadkach stosuje się środki owadobójcze podczas dezynsekcji magazynów, jednak powoduje to okresowe wyłączenie z użytku danego pomieszczenia. Dlatego jako optymalne rozwiązanie uważa się zastosowanie deterentów pokarmowych, które działają na narząd smaku owadów, czyniąc pożywienie nieatrakcyjnym dla owada [1].

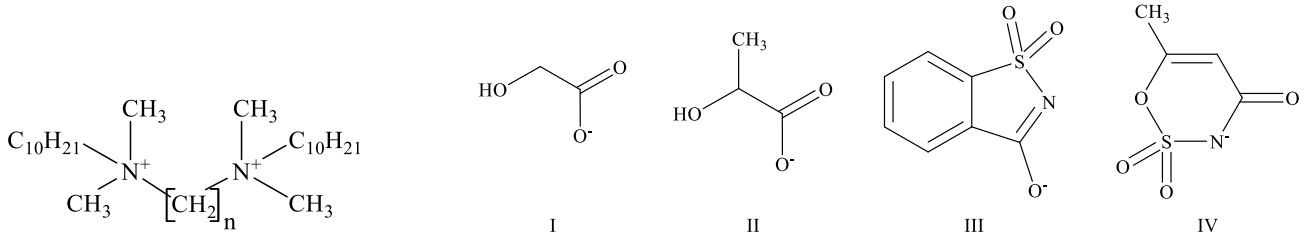
Istnieją rośliny, które posiadają w swoim systemie obronnym substancje chemiczne mające na celu odstraszenie owadów. Jedną z najbardziej znanych substancji tego typu jest azadirachtyna (rysunek 1). Jest to związek otrzymywany poprzez ekstrakcję z nasion drzewa miodli indyjskiej. Z dotychczasowych doniesień literaturowych wynika, że obecnie stosowane metody nie są wydajne, a próby otrzymania tego związku poprzez syntezę są zbyt kosztowne, aby zastosować tę metodę na szeroką skalę [2,3].



Rysunek 1. Struktura azadirachtyny

W XXI wieku postanowiono poszukać zamiennika tej substancji. Jedną z obiecujących ścieżek rozwoju było zastosowanie soli czwartorzędowych. Związki te ze względu na swoją budowę jonową umożliwiają dobór odpowiedniego kationu oraz anionu w celu uzyskania pożądanych właściwości fizykochemicznych oraz biologicznych. Dotychczasowe badania dowiodły, że sole posiadające kation o przynajmniej jednym podstawniku o długości co najmniej 10 atomów węgla wykazują wysoką aktywność biologiczną. Jako przeciwjon stosowano aniony zarówno pochodzenia naturalnego, jak i syntetyczne [4].

Podczas badań dostępnej literatury zrodził się pomysł otrzymania kationu bisamoniowego posiadającego dwa symetrycznie umiejscowione podstawniki decylowe. Podyktowane było to zarówno z punktu ekonomicznego, jak z założeń podtrzymania lub zwiększenia aktywności pojedynczych soli czwartorzędowych. Do otrzymania nowych deterentów wytypowano kationy takie jak mleczanowy, glikolanowy, acesulfamowy, czy sacharynianowy.



Rysunek 2. Kation alkilo-1,X-bis(decylodimetyloamoniowy), w którym n oznacza 4, 6, 8, 10, 12; Aniony I – glikolanowy, II – mleczanowy, III – sacharynianowy, IV – acesulfoniowy

W wyniku prowadzonych badań opracowano wydajną metodę syntezy nowych deterentów pokarmowych. Zbadano także podstawowe właściwości fizykochemiczne, które umożliwiły scharakteryzowanie tych związków. Dodatkowo przeprowadzone badania aktywności deterentnej pozwoliły określić potencjał aplikacyjny nowych soli, a otrzymane wyniki wskazują na duże możliwości na wprowadzenie substancji na rynek komercyjny.

Literatura:

[1] Y.X. Yan, J.Q. Liu, H.W. Wang, J.X. Chen, J.C. Chen, L. Chen, L. Zhou, M.H. Qiu (2015) *Identification and Antifeedant Activities of Limonoids from Azadirachta indica*, 12:1040–1046

[2] F. Flores-Céspedes, G.P. Martínez-Domínguez, M. Villafranca-Sánchez, M. Fernández-Pérez (2015) *Preparation and Characterization of Azadirachtin Alginate-Biosorbent Based Formulations: Water Release Kinetics and Photodegradation Study* 63:8391–8398

[3] H. Shi, C. Tan, W. Zhang, Z. Zhang, R. Long, T. Luo, Z. Yang (2015) *Studies Aimed at the Total Synthesis of Azadirachtin. A Modeled Connection of C-8 and C-14 in Azadirachtin* 17:2342–2345

[4] B. Łęgosz, A. Biedziak, T. Klejdysz, J. Pernak (2016) *Quaternary ammonium nonanoate-based ionic liquids as chemicals for crop protection* 7 (2):217–224

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

WPŁYW STRUKTURY POCHODNEJ FENOLOWEJ NA REAKTYWNOŚĆ ŻYWIC BENZOKSAZYNOWYCH

Natalia Kaczmarek*, Artur Jamrozik, Patrycja Komorowska, Tadeusz Szalaty, Beata Strzemiecka, Adam Voelkel

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: natalia93m@wp.pl*

Abstrakt: Przedstawione badania skupiały się na syntezie wybranych żywic benzoksazynowych oraz ocenie wpływu struktury chemicznej pochodnych fenolu na reaktywność. W tym celu wytworzono szereg żywic benzoksazynowych na bazie aniliny, formaldehydu oraz związków fenolowych, takich jak: fenol, bisfenol-A, rezorcyna i *o*-krezol. Strukturę chemiczną otrzymanych polimerów zweryfikowano przy pomocy spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR). Reaktywność określono na postawie pomiarów drogi płynięcia charakterystycznej dla tworzyw termoutwardzalnych. Na podstawie przeprowadzonych analiz udowodniono, że budowa chemiczna pochodnej fenolowej ma znaczący wpływ na właściwości żywic benzoksazynowych.

Obecnie rynek najpopularniejszych tworzyw sztucznych podzielony jest na dwie główne grupy: łatwe do przetwarzania i recyklingu termoplasty (tj. PE, PP, PS, PVC, PET) i znacznie bardziej wytrzymałe mechanicznie duroplasty (tj. fenoplasty, epoksydy, żywice poliestrowe). Różne grupy polimerów mają dobrze znane charakterystyczne dla nich wady. Niektóre z polimerów termoutwardzalnych mają tendencję do wydzielania szkodliwych związków (fenoplasty) lub charakteryzują się dość dużym skurczem polimeryzacyjnym. Inne typy duroplastów są również wyraźnie droższe (epoksydy) [1].

Żywice benzoksazynowe mogą być ciekawą alternatywą dla wcześniej wspomnianych polimerów charakteryzującą się brakiem wspomnianych wcześniej wad przy zachowaniu wysokich parametrów technicznych [2]. Ponadto posiadają szereg unikalnych właściwości takich jak: niemal brak skurczu polimeryzacyjnego, wysoka temperatura zeszklenia, niski ubytek masy po pirolizie czy niewielka absorpcja wilgoci [3].

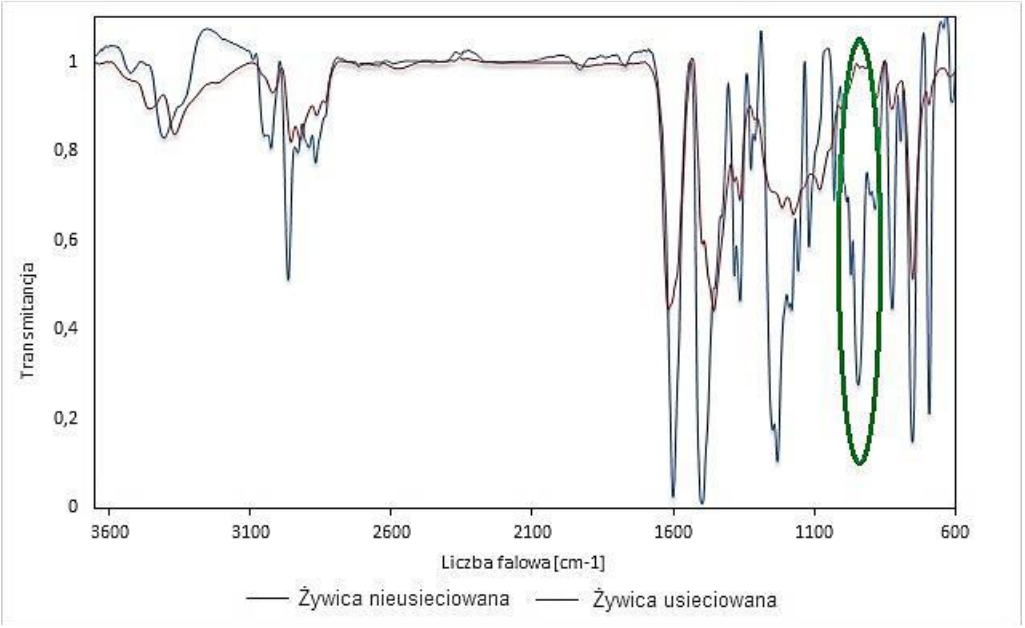
Benzoksazyny są stosunkowo młodą grupą polimerów termoutwardzalnych. Po raz pierwszy monomery benzokzazyn zsyntetyzowano w roku 1944, a pierwsze usieciowane polibenzoksazyny otrzymano w latach 80-tych XX w. Od tamtej pory poszukuje się coraz to bardziej zaawansowanych zastosowań dla jedno- i wielofunkcyjnych benzoksazyn.

Aby otrzymać monomery benzoksazyn wykorzystano dwuetapową odmianę reakcji Mannicha. W reakcji udział brały: anilina, formaldehyd (roztwór wodny 34% stabilizowany metanolem) oraz jedna z pochodnych fenolowych - fenol, bisfenol-A, rezorcyna lub *o*-krezol. Syntezy przeprowadzone zostały w rozpuszczalniku, którym był 1,4-dioksan. Wszystkie odczynniki były czystości do analiz, dostarczone zostały przez firmę Sigma-Aldrich.

W pierwszym etapie mieszaninę aniliny i formaliny umieszczoną w kolbie reakcyjnej intensywnie mieszano przez 40 min w temperaturze poniżej 5 ºC w celu uzyskania *N,N*-di(hydroksymetylo)aniliny. Otrzymany w ten sposób półprodukt zdolny był do dalszej reakcji. Roztwór pochodnej fenolu w 1,4-dioksanie wkraplany był stopniowo do mieszaniny tak, aby zapobiec wzrostowi temperatury. Po 30 min temperaturę podniesiono do temperatury wrzenia rozpuszczalnika i podtrzymywano ją przez kolejne 5 godzin. Po tym czasie jeszcze ciepłą zawartość kolby przeniesiono do naczynia z zimną wodą destylowaną, aby zestalić otrzymany związek. Po wysuszeniu zestaloną żywicę zmielono, ponownie

przepłukano, przesączono na lejku sitowym i umieszczono w eksykatorze na 72 h. Tak powstały wysuszony proszek poddano dalszym analizom.

Strukturę chemiczną wytworzonych związków zweryfikowano poprzez wykonanie widm spektrometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Istnieje kilka pasm charakterystycznych dla żywic benzoksazynowych. Jednym z nich jest pasmo pojawiające się przy liczbie falowej ok. 1500 cm^{-1}, odpowiadające obecności trójpodstawionego pierścienia benzenu. Niestety pasmo to nie potwierdza definitywnie występowania akurat tego konkretnego pierścienia, dlatego nie można tylko na jego podstawie stwierdzić, czy uzyskany związek to benzoksazyna. Najbardziej pomocnym pasmem dla identyfikacji tego typu związków jest pasmo występujące w granicach 910 - 960 cm^{-1}. Po otwarciu pierścienia oksazynowego pasmo to przestaje być widoczne, co oznacza, że żywica została usieciowana. Zjawisko to zostało przedstawione na Rysunku 1 dla benzoksazyny opartej o bisfenol-A. Innymi istotnymi pasmami są: pasmo przy liczbie falowej ok. 1035 i 1230 cm^{-1} (wiązanie C-O-C), 1120 - 1180 cm^{-1} oraz 860-870 cm^{-1} (drgania rozciągające C-N-C).



Rysunek 1. Widmo FT-IR dla żywicy benzoksazynowej opartej o bisfenol-A przed i po polimeryzacji.

Analizę reaktywności wytworzonych żywic wykonano metodą pomiaru drogi płynięcia. Wybrano tę metodę dzięki wysokiej skuteczności a jednocześnie nieskomplikowaniu i szybkości pomiarów. W tym celu wykorzystano suszarkę, szklaną płytkę (o wymiarach 60 x 150 x 3 mm) oraz urządzenie przechylające (zgodne z normą PN-EN ISO 8619 [4].

Z każdej otrzymanej żywicy przygotowano po 3 pastylki o masie 500 mg. Pomiaru dokonywano w temperaturze 200ºC, pastylki nanoszono na szklaną płytkę umocowaną w urządzeniu przechylającym w pozycji poziomej na okres 3 min., po czym płytkę pochylono o wartość kąta 60º i pozostawiono na kolejne 20 min. Droga, którą przebyła roztopiona pastylka, była równoznaczna z jej zdolnością do sieciowania – im krótsza, tym reaktywniejszy jest badany polimer. Średnie wartości drogi płynięcia dla przebadanych żywic przedstawiono w Tabeli 1.

Z uzyskanych wyników zauważyć można, że najkrótszą drogę płynięcia miała żywica z rezorcyną. Jej wysoka reaktywność wynikać może z obecności aż dwóch grup hydroksylowych przyłączonych do jednego pierścienia. Żywica z bisfenolem-A jest wysoce reaktywna również dzięki obecności dwóch grup hydroksylowych w cząsteczce, jednak przyłączonych do różnych pierścieni. Najmniej reaktywna wydaje się być żywica oparta o *o*-krezol, która nie usieciowała na długości płytki szklanej. Spowodowane być to mogło obecnością podstawnika elektronodonorowego (grupy $-CH_3$).

Tabela 1. Średnie wartości drogi płynięcia dla zsyntetyzowanych żywic benzoksazynowych.

Badana próbka	Droga płynięcia [mm]
Bisfenol-A, Anilina, Formaldehyd	58
Rezorcyna, Anilina, Formaldehyd	43
Fenol, Anilina, Formaldehyd	76
o-Krezol, Anilina, Formaldehyd	Płynie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzić można, że w wyniku przeprowadzonych syntez wytworzono monomery wybranych benzoksazyn. Potwierdziła to identyfikacja pasm charakterystycznych dla tego typu związków za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Ponadto udowodniono, że struktura pochodnej fenolowej ma znaczący wpływ na reaktywność żywic benzoksazynowych. Decydujące znaczenie ma tutaj ilość grup hydroksylowych w cząsteczce związku fenolowego, ale także obecność innych podstawników. Jednoznacznie stwierdzić można, że dobór odpowiednich reagentów do syntezy ma decydujący wpływ na właściwości i zdolności sieciujące jedno- i wielofunkcyjnych benzoksazyn.

Podziękowania: Badania zostały sfinansowane ze środków MNISW w ramach projektu DS-PB/0700.

Literatura:

[1] D. Ratna (2009) *Handbook of Thermoset Resins*; Smithers Rapra, UK.
[2] D. L. Jayamohan, R. Rajeev, S. Rajeev, S. Santosh Kumar (2013) *Synthesis, characterization, curing and thermal decomposition kinetics of bisphenol-A based polybenzoxazine*, International Journal of Scientific & Technology Research 2(10).
[3] H. Ishida, T. Agag (2011) *Handbook of benzoxazine resins*, Elsevier, Holandia.
[4] Polska Norma PN-EN ISO 8619.

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI FORMALDEHYDU UWALNIANEGO Z IMIDAZOLIDYNYLOMOCZNIKA I DIAZOLIDYNYLOMOCZNIKA – KONSERWANTÓW STOSOWANYCH W PRZEMYŚLE KOSMETYCZNYM

Justyna Werner*, Ewelina Kadziszewska

Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: justyna.werner@put.poznan.pl*

Abstrakt: Konserwanty są powszechnie stosowane w produktach kosmetycznych. Pozwalają utrzymać konsystencję i wygląd kosmetyku, jak również wpływają na czystość mikrobiologiczną kosmetyku po jego otwarciu oraz w trakcie stosowania. Formaldehyd może być stosowany w niewielkim stężeniu jako konserwant w produktach kosmetycznych, co wynika z jego toksycznego działania na organizm ludzki. Z tego powodu, coraz większym zainteresowaniem producentów kosmetyków cieszą się tzw. uwalniacze formaldehydu, które w kontakcie z wodą powoli, w czasie użytkowania kosmetyku uwalniają formaldehyd. Najczęściej stosowanymi uwalniaczami formaldehydu w kosmetykach produkowanych w UE są: DMDM hydantoina, imidazolidynylomocznik, diazolidynylomocznik oraz 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol. Celem prowadzonych badań było oznaczenie zawartości formaldehydu uwalnianego z imidazolidynylomocznika i diazolidynylomocznika techniką LC-UV/Vis po derywatyzacji odczynnikiem Nasha. Oznaczanie formaldehydu wykonano bezpośrednio po przygotowaniu próbek oraz po 1, 2, 5, 7, 10 i 15 tygodniach.

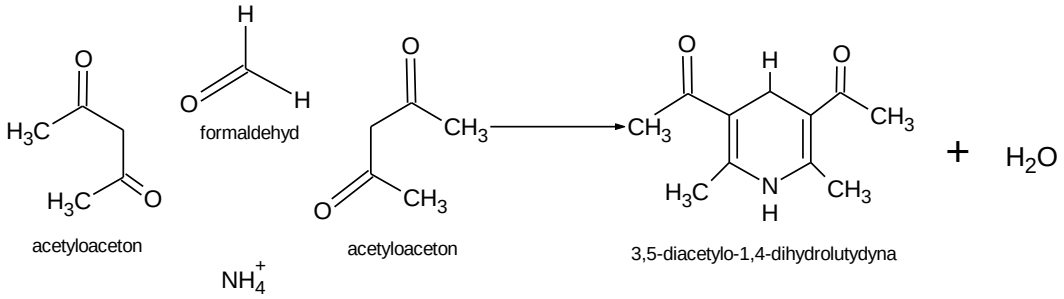
Składnikiem bazowym większości kosmetyków jest woda, która tworzy doskonałe środowisko dla pojawienia się mikroorganizmów. Chcąc uchronić konsumenta przed szkodliwym działaniem mikroorganizmów do kosmetyków dodawane są konserwanty, które mają zahamować rozwój bakterii i grzybów, a tym samym wydłużyć termin przydatności kosmetyku.

Do najczęściej stosowanych w kosmetykach konserwantów zalicza się parabeny, kwasy organiczne (benzoesowy, sorbowy), alkohole (fenoksyetanol, alkohol benzylowy), formaldehyd oraz tzw. „*uwalniacze formaldehydu*" (DMDM hydantoina, imidazolidynylomocznik, diazolidynylomocznik, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol). Ze względu na toksyczne działanie formaldehydu na organizm ludzki, jest on stosowany w ograniczonych stężeniach. Wg Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1223/2009 zawartość formaldehydu w kosmetykach nie może przekroczyć maksymalnego dopuszczalnego stężenia, które wynosi 0,1% (w produktach do płukania jamy ustnej) i 0,2% (w innych kosmetykach). Natomiast jeżeli stężenie formaldehydu jest większe niż 0,05% kosmetyk musi posiadać na etykiecie informację „*zawiera formaldehyd*". W związku w tymi ograniczeniami, producenci kosmetyków zaczęli stosować uwalniacze formaldehydu, których dopuszczalne stężenie waha się w granicach 0,5-0,6% [1].

Celem prowadzonych badań było oznaczenie zawartość formaldehydu uwalnianego z imidazolidynylomocznika (IU) i diazolidynylomocznika (DU) obecnych w kosmetykach techniką chromatografii cieczowej z detekcją UV/Vis bezpośrednio po przygotowaniu próbek, jak również po 1, 2, 5, 7, 10 i 15 tygodniach.

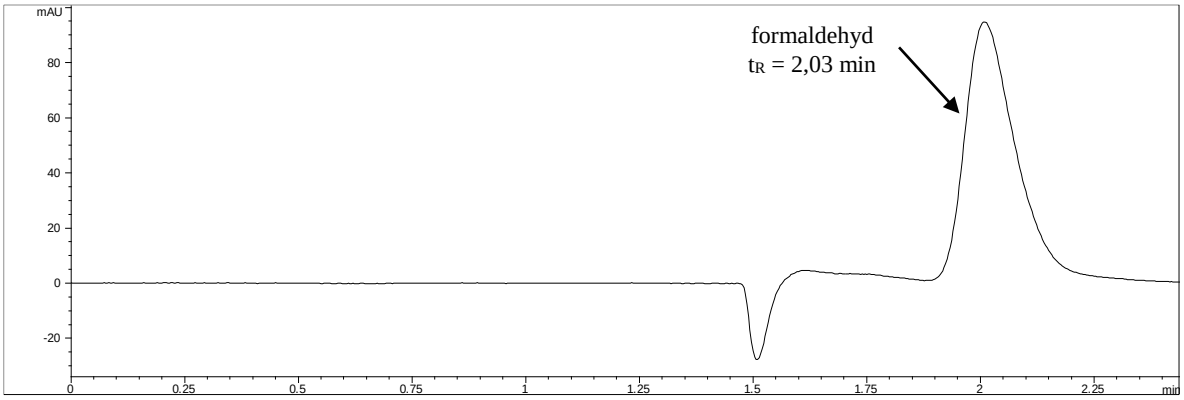
Do wykonania oznaczenia formaldehydu wybrano 8 próbek kremów zawierających imidazolidynylomocznik (1IU, 2IU, 3IU, 4IU) oraz diazolidynylomocznik (1DU, 2DU, 3DU, 4DU). Próbki kosmetyków odważono z dokładnością do 0,0001 g i uzupełniono wodą do 10 ml. Następnie próbki ogrzewano w łaźni wodnej w temp. 40°C przez 60 minut. Po ochłodzeniu, próbki przesączono przez filtry Millipore (0,45 μm). Uwalniany z próbek kosmetyków formaldehyd oznaczano po derywatyzacji przy użyciu odczynnika Nasha. W tym celu do przefiltrowanej próbki dodano odczynnika

Nasha, wytrząsano przez 1 minutę i ogrzewano w łaźni wodnej w temp. 40°C przez 30 min. Reakcję derywatyzacji uwalnianego formaldehydu przedstawiono na Rys.1.



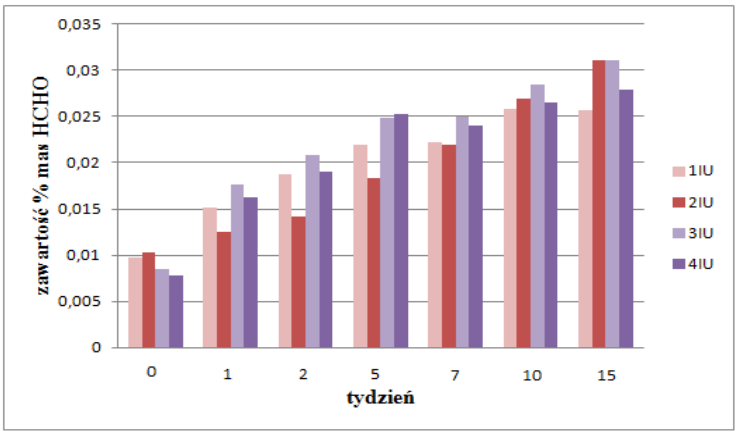
Rysunek 1. Derywatyzacja formaldehydu za pomocą odczynnika Nasha [2].

Oznaczenie formaldehydu po derywatyzacji odczynnikiem Nasha wykonywano techniką chromatografii cieczowej z detekcją UV/Vis. Układ chromatograficzny składał się z kolumny chromatograficznej Inertsil ODS-3 (150 x 4,6 mm; 4 µm), pompy izokratycznej, fazy ruchomej: acetonitryl/woda (85/15, v/v) oraz detektora UV-Vis (pomiar przy 413 nm). Natężenie przepływu fazy ruchomej wynosiło 1,0 ml/min. Chromatogram roztworu wzorcowego formadehydu przedstawiono na Rys. 2.

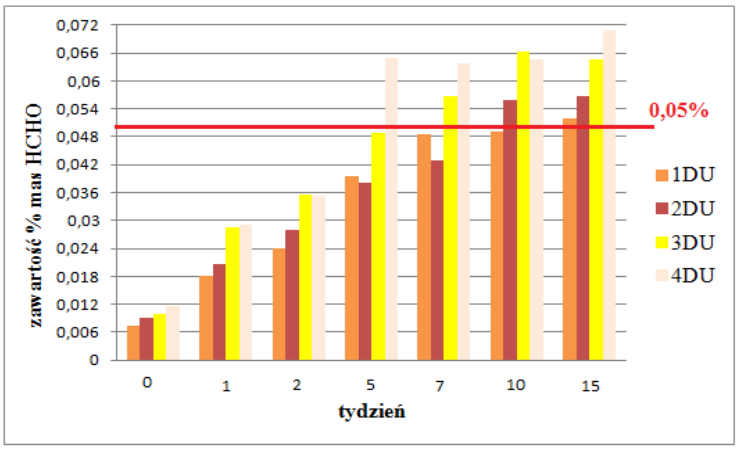


Rysunek 2. Chromatogram roztworu wzorcowego formaldehydu (5 µg/ml) po derywatyzacji odczynnikiem Nasha.

Krzywą kalibracji dla formaldehydu wykonano w zakresie od 0,1 do 20 µg/ml uzyskując współczynnik korelacji równy 0,9991. W celu sprawdzenia poprawności proponowanej procedury analitycznej wzbogacono próbkę kremu roztworem formaldehydu o stężeniu 2 oraz 10 µg/ml uzyskując średni odzysk odpowiednio 93,4% oraz 95,7%. Po przeliczeniu zawartości formaldehydu z µg/ml na % masowe (g/100g kosmetyku) porównano otrzymane wyniki z dopuszczalnymi stężeniami formaldehydu wynikającymi z Rozporządzenia. Na Rys. 3 i Rys. 4 przedstawiono oznaczone zawartości uwalnianego formaldehydu wykonane w czasie od 0 do 15 tygodni dla próbek kosmetyków zawierających odpowiednio imidazolidynylomocznik oraz diazolidynylomocznik.



Rysunek 3. Zawartość (w % mas.) formaldehydu uwalnianego z imidazolidynylomocznika (1IU, 2IU, 3IU 4IU) wykonane w czasie (0-15 tygodni).



Rysunek 4. Zawartość (w % masowych) formaldehydu uwalnianego z diazolidynylomocznika (1DU, 2DU, 3DU, 4DU) wykonane w czasie (0-15 tygodni).

Stężenie formaldehydu w kosmetyku przekraczające 0,05% wymaga umieszczenia na opakowaniu informacji *„zawiera formaldehyd”*. W próbkach kremów zawierających diazolidynylomocznik (Rys.4) już po 5 tygodniach przekroczono wartość uwalnianego formaldehydu 0,05% (próbka 4DU) a najwyższe uzyskane stężenie uwalnianego formaldehydu to 0,07% po 15 tygodniach (próbka 4DU). Z próbek kosmetyków zawierających imidazolidynylomocznik najwyższe uzyskane stężenie uwalnianego formaldehydu to 0,03% po 15 tygodniach. Różnice w zawartości formaldehydu uwalnianego z DU i IU mogą wynikać stężenia IU i DU dodanego do kosmetyku prze producenta, jak również z różnic w strukturze uwalniaczy. Z 1 cząsteczki imidazolidynylomocznika uwalniają się 2 cząsteczki formaldehydu, natomiast z 1 cząsteczki diazolidynylomocznika uwalniają się aż 4 cząsteczki formaldehydu.

Opracowana metoda może być stosowana do szybkiego i precyzyjnego oznaczenia zawartości formaldehydu uwalnianego z DU i IU obecnych w kosmetykach.

Literatura:

[1] *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r dotyczące produktów kosmetycznych.*

[2] P. Wu, C. Chang, S. Chou (2003) *Determination of formaldehyde in cosmetics by HPLC method and acetylacetone method,* J. Food Drug Anal. 20:8-15

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

BORYLUJĄCE SPRZĘGANIE W ZIELONYCH MEDIACH REAKCYJNYCH – EFEKTYWNA METODA SYNTEZY ALKENYLOBORANÓW

Mateusz Klarek[1,2]*, Jakub Szyling[1,2], Jędrzej Walkowiak[2]

[1] *Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań*
[2] *Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89c, 61-614 Poznań*
** e-mail: mateusz.klarek@gmail.com*

Abstrakt: Związki metaloorganiczne stanowią ważną grupę reagentów w nowoczesnej syntezie organicznej oraz znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Na szczególną uwagę zasługują związki boroorganiczne, które dzięki dużej reaktywności i niskiej toksyczności są jednymi z najczęściej stosowanych reagentów w syntezie chemicznej umożliwiającej wprowadzenie różnych grup funkcyjnych w strukturę cząsteczek. Zsyntezować je można z wysokimi wydajnościami i selektywnościami na drodze reakcji borylującego sprzęgania winyloboranów z olefinami z udziałem kompleksów metali przejściowych jako katalizatorów.
W ostatnich latach znacząco wzrosło zainteresowanie Zieloną Chemią, która dzięki swym 12 fundamentalnym założeniom ma za zadanie czynić procesy chemiczne bardziej zrównoważonymi i ekologicznymi. Można to zrealizować wykorzystując nietoksyczne, nowoczesne media reakcyjne, takie jak powszechnie dostępny dwutlenek węgla (w stanie nadkrytycznym lub ciekłym), ciecze jonowe posiadające niską prężność par, wodę czy prowadząc procesy bez udziału rozpuszczalnika. Odpowiedni dobór rozpuszczalnika zapewnia homogeniczność układu, która generuje właściwą efektywność procesu. Stosowanie niekonwencjonalnych mediów reakcyjnych nierzadko powoduje zwiększenie wydajności procesu oraz jego selektywności, prowadząc do otrzymania pożądanego izomeru, co stanowi obiecującą alternatywę dla procesów prowadzonych konwencjonalnie.

Reakcja borylującego sprzęgania winyloboranów z olefinami stanowi efektywną metodę syntezy nienasyconych związków boroorganicznych. Uzyskane produkty, dzięki obecności reaktywnych grup borylowych pełnią rolę użytecznych reagentów w dalszej syntezie organicznej. Powszechnie są one wykorzystywane w procesach tworzenia nowych wiązań węgiel-węgiel (sprzęganie Suzuki), czy też innych procesach deborylacji umożliwiających funkcjonalizację związku różnymi reaktywnymi grupami zdolnymi do dalszej transformacji. [1-3]
Właściwy dobór reagentów oraz rozpuszczalnika istotnie wpływa na przebieg procesu prowadzonego szczególnie w warunkach homogenicznych. Takie jednorodne układy generują jednak problemy z rozdziałem katalizatora od produktów, możliwością jego powtórnego użycia oraz wymuszają żmudne i czasochłonne procesy izolacji. Skłania to naukowców do poszukiwania nowych metod syntezy opartych na przyjaznych środowisku rozpuszczalnikach takich jak nadkrytyczny CO_2 ($scCO_2$), czy też biodegradowalne poli(glikole etylenowe). CO_2 sprężony powyżej swoich parametrów krytycznych (T_{kr}=31°C, P_{kr}=73,75 bar), przechodzi w homogeniczny układ wykazujący właściwości pośrednie do tych jakie posiadają ciecze i gazy, które mogą być modyfikowane w szerokim zakresie za pomocą niewielkich zmian ciśnienia lub temperatury. Dlatego też obserwuje się znaczący wzrost zainteresowania środowisk naukowych zastosowaniem niekonwencjonalnych mediów reakcyjnych, które dzięki swoim specyficznym właściwościom stanowią obiecującą alternatywę dla tradycyjnych procesów, także w syntezie związków boroorganicznych [4-5].
W niniejszym komunikacie zaprezentowane zostaną badania dotyczące zastosowania sprężonego dwutlenku węgla oraz poli(glikolu etylenowego), jako nowoczesnej alternatywy dla toksycznych

rozpuszczalników organicznych w reakcji borylującego sprzęgania olefin z winyloboranami. Te neoteryczne media reakcyjne nie tylko pozwalają ograniczyć lub wyeliminować toksyczne rozpuszczalniki organiczne z procesu, ale zapewniają również możliwość przeprowadzenia kilku, a nawet kilkunastu cykli powtórzeniowych, przy użyciu jednej porcji katalizatora, co wpływa na ekonomię procesu.

Podziękowania za wsparcie finansowe dla projektu LIDER Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, numer LIDER/26/527/L-5/13/NCBR/2014.

Literatura:

[1] R. Barbeyron, E. Benedetti, J. Cossy, J. Vasseur, S. Arseniyadis, M. Smietana (2014) *Recent developments in alkyne borylations*, Tetrahedron 70:8431-8452

[2] C. Gunanathan, M. Hoelscher, F. Pan, W. Leitner (2012) *Ruthenium catalyzed hydroboration of terminal alkynes to Z-vinylboronates*, Journal of the American Chemical Society 134:14349-14352

[3] J. Szyling, A. Franczyk, P. Pawluć, B. Marciniec, J. Walkowiak (2017) *A stereoselective synthesis of (E)- or (Z)-β-arylvinyl halides via a borylative coupling/halodeborylation protocol*, Org.Biomol.Chem. 15:3207–3215

[4] J. Szyling, A. Franczyk, K. Stefanowska, M. Klarek, H. Maciejewski, J. Walkowiak (2017) *An effective catalytic hydroboration of alkynes in supercritical CO2 under repetitive batch mode*, ChemCatChem, DOI: 10.1002/cctc.201701318.

[5] J. Walkowiak, G. Francio, W. Leitner (2017) In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 3rd edition, Wiley

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

ZASTOSOWANIE AMINOKWASOWYCH CIECZY JONOWYCH W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

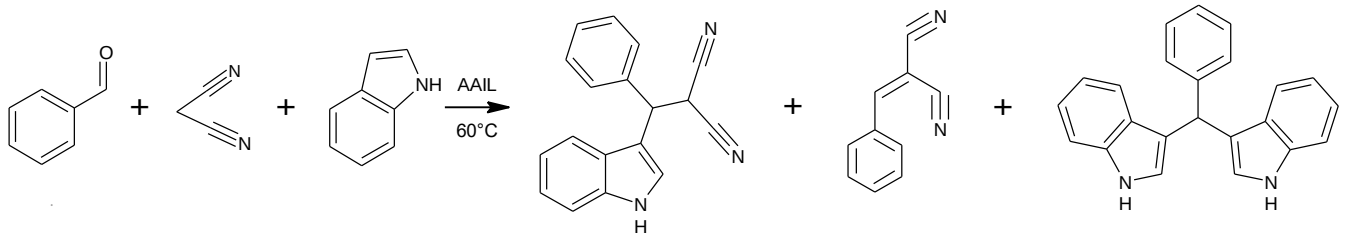
Joanna Klebeko, Paula Ossowicz*

Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin,
** e-mail: possowicz@zut.edu.pl*

Abstrakt: Przedstawiono możliwości zastosowania cieczy jonowych na bazie aminokwasów jako katalizatorów oraz środowiska reakcji syntezy organicznej. Badania obejmowały związki zawierające anion pochodzenia aminokwasowego (L-leucynian, L-izoleucynian, L-prolinian, L-tryptofanian oraz L-glutaminian) i kation 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy (choliny) lub tributylometyloamoniowy.
Zaprezentowano wyniki reakcji typu *one pot* między malononitrylem, aldehydem benzoesowym oraz indolem prowadzonych w obecności aminokwasowych cieczy jonowych. Przedstawiono wpływ budowy cieczy jonowej oraz zastosowanego rozpuszczalnika na selektywność reakcji tworzenia się benzylidenomalononitrylu, [1*H*-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu oraz 3,3'-(fenylometyleno)bis(1*H*-indolu). Skład mieszaniny poreakcyjnej analizowano przy użyciu widm ^{1}H NMR.

Ciecze jonowe tworzą nową klasę rozpuszczalników o unikatowych właściwościach fizykochemicznych, takich jak niska prężność par, niepalność, wysoka stabilność termiczna i elektrochemiczna, szeroki zakres występowania w stanie ciekłym, czy zdolność rozpuszczania szerokiej gamy substancji. Zgodnie z definicją, są to związki chemiczne składające się wyłącznie z jonów i pozostające w stanie ciekłym poniżej 100˚C. Dodatkowo można wyróżnić tzw. niskotemperaturowe ciecze jonowe (RTIL - *Room Temperature Ionic Liquid*), które topią się poniżej temperatury pokojowej [1, 2].
Ze względu na swoje unikatowe właściwości fizykochemiczne, jak również możliwość ich projektowania oraz dostosowywania do określonych wymagań, ciecze jonowe znajdują szerokie zastosowanie jako rozpuszczalniki i katalizatory w wielu procesach chemicznych. Poszukiwanie alternatywnych surowców do syntezy przyjaznych dla środowiska cieczy jonowych przyczyniło się w znaczny sposób do wzrostu ilości prowadzonych badań z udziałem aminokwasowych cieczy jonowych, otrzymywanych nie tylko z bioodnawialnych źródeł, ale również posiadających szeroki zakres zastosowań.
Aminokwasowe ciecze jonowe (AAILs - *Amino Acid Ionic Liquids*) stanowią alternatywną grupę cieczy jonowych, otrzymanych z naturalnych i nietoksycznych związków. Ze względu na obecność grupy karboksylowej i grupy aminowej, aminokwasy mogą stanowić zarówno źródło kationu, jak i anionu cieczy jonowej. Ciecze jonowe na bazie aminokwasów charakteryzują się biodegradowalnością i biokompatybilnością, ponadto wykazują aktywność biologiczną, a proces ich otrzymania nie wymaga wysokich kosztów [3, 4].
Aminokwasy stanowią ważny surowiec do syntezy funkcjonalnych i łatwych w modyfikacji cieczy jonowych, stosowanych w katalizie, w tym w syntezie asymetrycznej. Otrzymane z nich chiralne ciecze jonowe posiadają stabilne centra chiralności i umożliwiają prowadzenie reakcji z wysoką enancjoselektywnością. Szczególnie pożądanymi w zastosowaniu, jako medium reakcyjne, ekstrakcyjne, separacyjne, są aminokwasowe ciecze jonowe o właściwościach hydrofobowych [4, 5].
Przedstawiono wyniki zastosowania aminokwasowych cieczy jonowych jako katalizatorów reakcji typu *one pot* między malononitrylem, aldehydem benzoesowym oraz indolem (schemat 1).

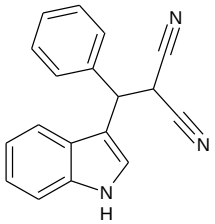
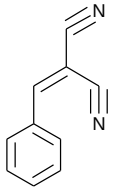
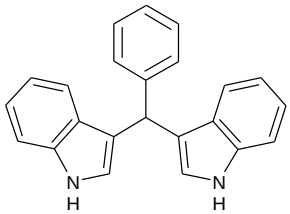
Badania obejmowały ciecze jonowe zawierające anion pochodzenia aminokwasowego. W badaniach zastosowano L-leucynian, L-izoleucynian, L-tryptofanian, L-prolinian, L-glutaminian choliny, L-glutaminian dicholiny oraz L-leucynian tributylometyloamoniowy.



Schemat 1. Rekcja typu one pot prowadzona w obecności zastosowanej AAILs

W badanej reakcji one pot możliwe było otrzymanie trzech związków: [1*H*-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu (produkt 1), benzylidenomalononitrylu (produkt 2) oraz 3,3'-(fenylometyleno)bis(1*H*-indol) (produkt 3). Identyfikacji otrzymanych produktów przeprowadzono na podstawie analizy spektroskopowej magnetycznego rezonansu jądrowego. Zbadano wpływ budowy aminokwasowego anionu, organicznego kationu i ilości ładunków cieczy jonowej oraz zastosowanego rozpuszczalnika na selektywność reakcji (reakcje 1-9). Zestawienie selektywności otrzymanych produktów w przeprowadzonych reakcjach przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 4. Zestawienie selektywności reakcji w kierunku określonych produktów w przeprowadzonych reakcjach typu *one pot*

Lp.	**AAIls**	**Rozpuszczalnik**	 **Produkt 1**	 **Produkt 2**	 **Produkt 3**
1	-	H_2O	31,64%	27,21%	41,14%
2	[tBMA][Leu]	H_2O	51,55%	9,79%	38,66%
3	[Chol][Trp]	H_2O	18,05%	81,95%	-
4	[Chol][Ile]	H_2O	40,99%	59,01%	-
5	[Chol][Pro]	H_2O	45,86%	37,62%	16,52%
6	[Chol][Glu]	H_2O	4,82%	95,18%	-
7	$[Chol]_2[Glu]$	H_2O	42,02%	57,98%	-
8	[Chol][Leu]	EtOH	6,13%	93,87%	-
9	[Chol][Leu]	H_2O	6,88%	93,12%	-

AAILs - aminokwasowa ciecz jonowa
Produkt 1 - [1*H*-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitryl
Produkt 2 - benzylidenomalononitryl
Produkt 3 - 3,3'-(fenylometyleno)bis(1*H*-indol)

Reakcję odniesienia stanowiła rekcja prowadzona bez obecności katalizatora (reakcja 1), w wyniku której otrzymano wszystkie trzy produkty. Prowadzenie reakcji w tych samych warunkach z zastosowaniem aminokwasowej cieczy jonowej [tBMA][Leu] umożliwiło uzyskanie wyższej selektywności powstawania produktu 1 (reakcja 2).

Zbadano wpływ budowy katalizatora na selektywność reakcji. Sprawdzono jak zmiany w strukturze anionu aminokwasowej cieczy jonowej wpływają na ukierunkowanie reakcji. Wykorzystano ciecze zawierające kation choliny oraz anion aminokwasowy: L-izoleucynian [Chol][Ile], L-tryptofanian

[Chol][Trp] oraz L-prolinian [Chol][Pro] (reakcje 3-5). Tworzenie się produktu 3 stwierdzono jedynie w mieszaninie poreakcyjnej otrzymanej w reakcji prowadzonej w obecności cieczy [Chol][Pro]. Produktem głównym reakcji 5 był [1*H*-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitryl, zaś w reakcji 3 i 6 z najwyższymi selektywnościami otrzymano benzylidenomalononitryl.

Przeprowadzono również reakcje w obecności cieczy jonowych na bazie kwasu glutaminowego [Chol][Glu] oraz $[Chol]_2$[Glu], badając wpływ budowy (ilości ładunków) cieczy jonowej na selektywność reakcji (reakcje 6 i 7). W obu reakcjach z najwyższą selektywnością tworzył się benzylidenomalononitryl. Ponadto znaczna różnica w otrzymanych wartościach selektywności [1*H*-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu może sugerować, że zasadowość katalizatora wpływa na zwiększenie selektywności przebiegu reakcji w kierunku produktu produktu 1.

W celu określenia wpływu rozpuszczalnika na selektywność, reakcję przeprowadzono w etanolu lub wodzie (reakcje 8 i 9). Jako katalizator zastosowano L-leucynian choliny [Chol][Leu]. W obu przypadkach reakcją uprzywilejowaną była reakcja powstawania benzylidenomalononitrylu, który uzyskano ze zbliżoną selektywnością. Analiza spektroskopowa badanych mieszanin poreakcyjnych wykluczyła tworzenie się produktu 3.

Wykazano istnienie zależności między rodzajem zastosowanej aminokwasowej cieczy jonowej a selektywnością tworzących się produktów. Pożądany produkt – [1*H*-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitryl z największą selektywnością uzyskano w reakcjach prowadzonych w obecności L-leucynianu tributylometyloamoniowego [tBMA][Leu] oraz L-prolinianu choliny [Chol][Pro]. W pozostałych reakcjach głównym produktem był benzylidenomalononitryl. Produkt 3 był głównym produktem jedynie w reakcji, w której nie zastosowano katalizatora. Jego największą selektywność w mieszaninie poreakcyjnej uzyskano, prowadząc reakcję w obecności cieczy [tBMA][Leu].

Literatura:

[1] P. Borowiecki, M. Bretner, J. Plenkiewicz (2015) *Ciecze jonowe oraz potencjalne obszary zastosowań w przemyśle chemicznym*, Wiadomości chemiczne 69:3-4

[2] J. Pernak (2010) *Ciecze jonowe jako związki wielofunkcyjne*, Przem. Chem., 89:1499-1053

[3] Z. Song, Y. Liang, M. Fan, F. Zhou, W. Liu (2014) *Ionic liquids from amino acids: fully green fluid lubricants for various surface contacts*, RSC Adv., 4:19396–19402

[4] H. Ohno, K. Fukumoto (2007) *Amino acid ionic liquids*, Acc. Chem. Res., 40:1122-1129

[5] Q. Liu, X. Hou, N. Li, M. Zong (2012) *Ionic liquids from renewable biomaterials: synthesis, characterization and application in the pretreatment of biomass*, Green Chem., 14:304-307

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

CZWARTORZĘDOWE SOLE FLUTRIAFOLU

Agata Kledecka, Tomasz Rzemieniecki, Anna Turguła, Kamil Czerniak, Agnieszka Biedziak, Daria Czuryszkiewicz*

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska,
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: daria.m.czuryszkiewicz@doctorate.put.poznan.pl

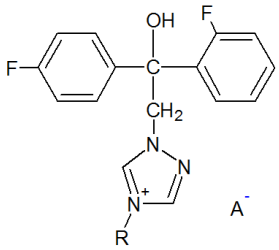
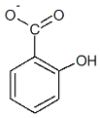
Abstrakt: Flutriafol to związek należący do grup triazoli, wykazujący aktywność fungicydową. Jest jednym z głównych składników preparatów handlowych zwalczających choroby zbóż i rzepaku. W toku prac opracowano metodykę syntezy czwartorzędowych soli amoniowych z kationem flutriafolowym. Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego oraz określono ich podstawowe właściwości fizykochemiczne, takie jak temperatura topnienia oraz rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

Częstym problemem w rolnictwie i sadownictwie są patogeny grzybowe – organiczny czynnik chorobotwórczy. Najwięcej chorób roślin uprawnych powodują grzyby (ok. 80 tys.), bakterie (ok. 700 tys.) oraz wirusy (ok. 200 tys.). Można im przeciwdziałać stosując środki zabezpieczające rośliny – fungicydy. Właściwie dobrana ochrona fungicydowa może decydować o wielkości i jakości plonów. Na przestrzeni lat środki grzybobójcze ewoluowały – są coraz bardziej efektywne i mniej szkodliwe dla środowiska. Świadomość ekologiczna systematycznie wzrasta, przez co przemysł chemiczny musi spełniać szereg norm i rygorystycznych wymogów, aby wytworzone produkty mogły być dopuszczone do sprzedaży. Obecnie stosowane fungicydy, należące do grupy triazoli, są bezpieczne dla środowiska, a równocześnie wykazują wysoką skuteczność wobec szerokiego spektrum patogenów [1,2]. Fungicydowe środki ochrony roślin można stosować na wielu etapach uprawy, ponieważ hamują procesy oddychania grzybów, a także biosyntezy białek i kwasów nukleinowych. Ponadto stymulują układ odpornościowy fauny, czego skutkiem są zdrowsze rośliny i większe plony [3-5].

Flutriafol należy do grupy powszechnie stosowanych środków ochrony roślin - fungicydów triazolowych. Używany jest do opryskiwania liści w celu zwalczania chorób wywołanych przez m.in. *Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes* atakujących zboża, warzywa i owoce [6]. Flutriafol występuje w formie dwóch enancjomerów ze względu na obecny w strukturze chiralny atom węgla. Ponadto posiada w budowie pierścień triazolowy, który ze względu na wysoką reaktywność może ulegać modyfikacjom. Fungicyd ten może być więc używany jako substrat w syntezach czwartorzędowych soli amoniowych o właściwościach grzybobójczych.

Celem badań było opracowanie metodyki otrzymywania z wysoką wydajnością czwartorzędowych soli amoniowych z kationem fungicydowym – flutriafolowym. Synteza polegała na czwartorzędowaniu flutriafolu odpowiednim czynnikiem czwartorzędującym, a następnie przeprowadzeniu reakcji wymiany anionu. W wyniku reakcji otrzymano sole o dużej czystości z wysokimi wydajnościami zawierającymi się w przedziale 87-99%. Struktury otrzymanych soli przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Otrzymane sole

Lp.	Wzór strukturalny Produktu	R	A^-	Wydajność reakcji [%]	Temp. topnienia [°C]
1		CH_2CH_3	Br	87	137-139,5
2		C_4H_9	Cl	93	131,7-133,7
3		C_6H_{13}	Br	99	125,4-126,2
4		CH_2Ph	Cl	82	125,6 – 126,1
5		CH_2CH_3	CH_3OCH_2COO	98	238,9-241,8
6		C_4H_9	CH_3OCH_2COO	93	220,7-221,9
7		C_6H_{13}	CH_3OCH_2COO	88	195,7*
8		CH_2CH_3		88	242,8*
9		CH_2Ph		96	234*
10		CH_2OC_3		87	241,1*
11		CH_2OC_6		71	-

Oznaczenia: * temperatura rozkładu; - ciecz

Sole flutriafolu otrzymano na drodze dwuetapowej reakcji z wysokimi wydajnościami, przekraczającymi 87%. Struktury syntezowanych związków potwierdzono za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (^{1}H NMR oraz ^{13}C NMR). Na podstawie analizy pomiarów temperatury topnienia, które przekraczały 100 °C, wnioskuje się, że otrzymane związki klasyfikuje się do grupy czwartorzędowych soli amoniowych. W kolejnym etapie prac wyznaczono ich rozpuszczalność w wodzie i dziewięciu rozpuszczalnikach organicznych. Syntezowane sole flutriafolu są dobrze rozpuszczalne w metanolu, 2-propanolu, acetonie, chloroformie i dimetylosulfotlenku (DMSO), jednak nie wykazują rozpuszczalności w wodzie, heksanie i octanie etylu.

Literatura:

[1] P.E. Russell (2005) *A century of fungicide evolution*, J. Agric. Sci., 143:11-25
[2] T. Banaszkiewicz, et al. (1996) *Środki ochrony roślin i ich stosowanie*, Wyd. ART.
[3] H. Lyr (1987) *Modern selective fungicides: properties, applications, mechanisms of action*, Longman Scientific and Technical.
[4] L.C. Davidse (1986) *Benzimidazole fungicides: mechanism of action and biological impact*, Annu. Rev. Phytopathol., 24:43-65
[5] J. Radziewicz (listopad 2009) *Chemiczne środki ochrony roślin* w: Rolniczy magazyn Elektroniczny.
[6] K.M. Griffiths, et al. (2003) *Sterol composition of mycelia of the plant pathogenic ascomycete Leptosphaeria maculans*, Phytochem., 62:147-153

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

CZWARTORZĘDOWE ESTRY AMONIOWE NA BAZIE GLUKOZY: SYNTEZA I OCENA ICH WŁAŚCIWOŚCI I TOKSYCZNOŚCI

Joanna Leśniewicz, Anna Parus*

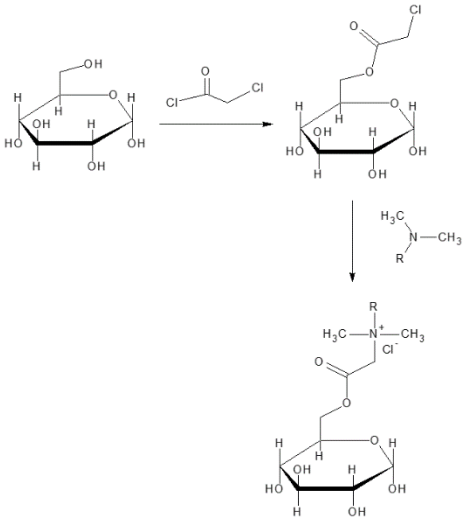
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: anna.parus@put.poznan.pl*

Abstrakt: Projektowanie przyjaznych środowisku związków jest jednym z głównych obszarów zielonej chemii. Globalne zapotrzebowanie na biokompatybilne materiały stwarza duże zainteresowanie związkami otrzymanymi w oparciu o zasoby naturalne, jakimi są cukry. Stąd też nasze zainteresowanie otrzymaniem nowych surfaktantów wykorzystując jako substrat glukozę.

Rozwój przemysłu oraz duża konsumpcja substancji chemicznych, a w szczególności związków powierzchniowo czynnych stwarza zagrożenie przedostawania się ich do środowiska naturalnego. O alarmującej obecności syntetycznych surfaktantów w wodach i glebach informują nas doniesienia naukowe, które zwracają szczególną uwagę na ich ilość i rodzaj, ale także na zjawiska jakie wywołują, np. eutrofizacja zbiorników wodnych, tworzenie się pian powodujące zmniejszenie dostępności tlenu, ograniczenia rozwoju mikroorganizmów oraz roślin, zwiększenie mobilności i biodostępności metali ciężkich, zwiększenie przemieszczania się substancji organicznych w glebach. Niewątpliwie obecność ksenobiotyków wpływa na gospodarkę całego ekosystemu. Z tych względów poszukuje się łatwo biodegradowalnych substancji otrzymanych z surowców dostępnych, odnawialnych oraz łatwych w obróbce. Cukry proste, przede wszystkim ze względu na ich powszechną dostępność i odnawialność, cieszą się dużym zainteresowanie jako substraty do otrzymywania nowych związków, w tym związków powierzchniowo-czynnych. Szereg surfaktantów stanowiących pochodne glukozy wykazują bardzo dobre właściwości obniżania napięcia powierzchniowego, a także tworzenia kompleksów z metalami. Glukozydy alkilowe należące do niejonowych surfaktantów znalazły zastosowanie do oczyszczania roztworów odpadowych z metali, a także usuwania kationów magnezu i wapnia z wody [1-4].

Celem prezentowanego projektu było uzyskanie nowych surfaktantów należących do pochodnych glukozy oraz ocena ich podstawowych właściwości, takich jak obniżania napięcia powierzchniowego, tworzenie piany i jej stabilność. W pracy przeanalizowano również potencjał biodegradacyjny i stabilność otrzymanych związków w zmienionych systemach środowiskowych, takich jak gleba oraz osad czynny.

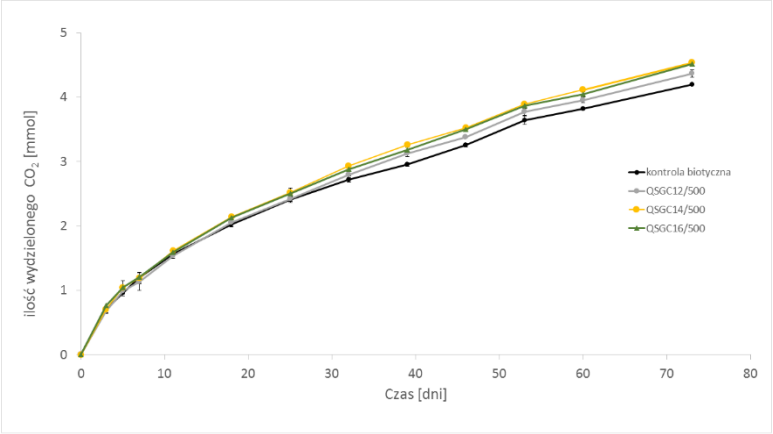
Czwartorzędowe estry glukozo amoniowe zostały otrzymane na podstawie dwuetapowej syntezy (Rys. 1.). Pierwszy etap syntezy polegał na addycji chlorku chloroacetylu do glukozy. Reakcję prowadzono przez 3 godziny w temperaturze otoczenia. Po zakończeniu procesu otrzymano produkt (6-*O*-(2-chloroacetylo)-D-glukozę) w postaci białego osadu z wydajnością 92%. Po oddzieleniu rozpuszczalnika, surowy produkt wykorzystano w drugim etapie syntezy. 6-*O*-(2-chloroacetylo)-D-glukozę rozpuszczono w propanolu i małymi porcjami wkroplono odpowiednią trzeciorzędową aminę. Cały układ podgrzewano w temperaturze nie przekraczającej 55°C. Po 5 godzinach prowadzenia procesu reakcję zakończono, a mieszaninę reakcyjną zatężono do około ¾ objętości i wstawiono do lodówki. Po kilku dniach surfaktanty glukozowe wytrącił się w postaci białego woskowatego osadu. Otrzymano trzy związki różniące się długością łańcucha alkilowego w ugrupowaniu aminowym, z wydajnością od 68 do 76% (chlorek (*N*,*N*-dimetylo-*N*-dodecylo)-2-acetylo-D-glukozylo amoniowy – QSGC12, chlorek (*N*,*N*-dimetylo-*N*-tetradecylo)-2-acetylo-D-glukozylo amoniowy – QSGC14, chlorek (*N*,*N*-dimetylo-*N*-heksadecylo)-2-acetylo-D-glukozylo amoniowy – QSGC16).



Rysunek 1. Schemat syntezy czwartorzędowych estrów glukozo amoniowych; gdzie R - $C_{12}H_{25}$; $C_{14}H_{29}$; $C_{16}H_{33}$.

Zsyntezowane czwartorzędowe estry glukozo amoniowe obniżają napięcie powierzchniowe z 72,35 do 33,11 mN/m (QSGC12), 72,46 do 27,68 mN/m (QSGC14) oraz z 74,34 do 21,14 mN/m (QSGC16) w punkcie CMC. Substancje te w kontakcie z wodą tworzą stabilną pianę, która utrzymuje się przez około 0,5 h, na poziomie 20 mm.

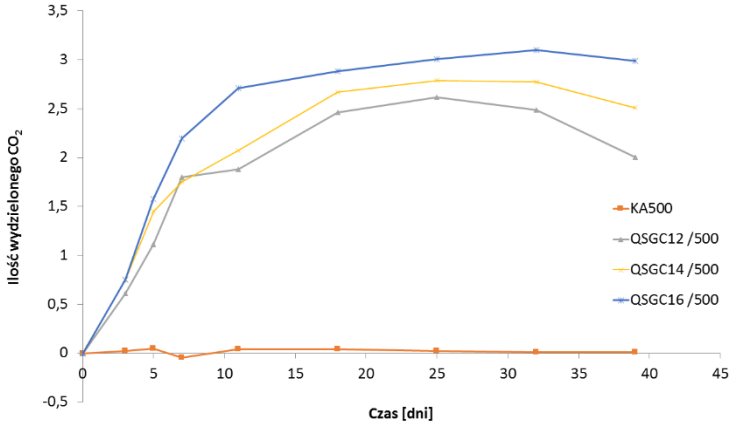
Wprowadzenie ksenobiotyków do gleby niewątpliwie wpływa na rozwój i aktywność mikroflory ją zasiedlającej. Z tego względu podczas realizacji projektu zaplanowano określenie zmian aktywności biologicznej gleby zawierającej surfaktanty glukozowe. Jako próbę odniesienia zastosowano próbki gleby niezawierające czwartorzędowych estrów glukozo amoniowych. Doświadczenie prowadzono w butelkach typu Simax, zawierających 100 g gleby i odpowiednie stężenie surfaktantu, wynoszące 500 mg/kg s.m.g., przez 70 dni.



Rysunek 2. Ilość wydzielonego dwutlenku węgla w czasie trwania doświadczenia z glebą (QSGC12/500 – próba zawierająca surfaktant QSGC12 o stężeniu 500 mg/L; QSGC14/500 – próba zawierająca surfaktant QSGC14 o stężeniu 500 mg/L; QSGC16/500 – próba zawierająca surfaktant QSGC16 o stężeniu 500 mg/L.

W określonych odstępach czasu przeprowadzono analizę aktywności biologicznej, na podstawie ilości wydzielonego CO_2. Do określenie ilość wydzielonego CO_2 zastosowano respirometryczna metodę Wardera. Przez pierwsze 30 dni prowadzenia pomiarów zaobserwowano sukcesywny wzrost wydzielanego CO_2, co świadczy o intensywnym rozwoju mikroorganizmów, lecz po tym czasie zanotowano wzrost ilości wydzielanego dwutlenku węgla w próbach zawierających surfaktanty glukozowe (Rys. 2.). Tendencja ta może świadczyć o tym, iż surfaktanty glukozowe wpływają na

podwyższenie aktywności mikroorganizmów bytujących w glebie, a tym samym wykorzystywane są jako źródło węgla i energii.
Dodatkowo przeprowadzono również badania biodegradacyjne przy zastosowaniu osadu czynnego. W badaniach wykorzystano osad czynny pochodzący z wielkopolskich oczyszczalni ścieków.



Rysunek 3. Ilość wydzielonego dwutlenku węgla w czasie trwania doświadczenia z osadem czynny (KA500 – kontrola abiotyczna zawierająca związek QSGC12; QSGC12/500 – próba zawierająca surfaktant QSGC12 o stężeniu 500 mg/L; QSGC14/500 – próba zawierająca surfaktant QSGC14 o stężeniu 500 mg/L; QSGC16/500 – próba zawierająca surfaktant QSGC16 o stężeniu 500 mg/L).

Analizując uzyskane wyniki, stwierdzono, iż czwartorzędowe estry glukozo amoniowe degradowane są już po 10 do 20 dniach (Rys. 3.). Co wskazuje na łatwą biodegradowalność surfaktantów glukozowych przez mikroorganizmy osadu czynnego. Możliwe jest to dzięki dużej aktywności wykorzystanego osadu.
Zsyntezowane czwartorzędowe estry glukozo amoniowe wykazują dobre właściwości obniżania napięcia powierzchniowego. W kontakcie z wodą tworzą one stabilne piany. Wstępne badania potencjału biodegradacyjnego w różnych układach środowiskowych wskazują, iż związki szybciej i z większą skutecznością ulegają rozkładowi przez mikroorganizmy osadu czynnego niż florę bakteryjną gleby. Wykazano, iż w zastosowanym układzie glebowym mineralizacja surfaktantów glukozowych zachodzi słabiej niż przy zastosowaniu osadu czynnego. Zjawisko to prawdopodobnie wynika z dużo niższej aktywności gleby w porównaniu z osadem czynnym, a także spowodowane skomplikowaną matrycą badawczą oraz dodatkowymi procesami w niej zachodzącymi, jak np. sorpcja.

*Praca została sfinansowana ze środków na działalność statusową nr 03/32/DSPB/0616***.**

Literatura:

[1] Ch. Gan, H. Wang, Z. Zhao, B. Yin (2014) *Sugar-based ester quaternary ammonium compounds and their surfactant properties*, Journal of Surfactants and Detergents 17:465-470
[2] Z. D. Liu, P. L. Liang, X. B. Chen, J. X. Yu (2007) *Synthesis and characterization of sugar-based quaternary ammonium salt surfactants*, Fine Chemistry 24:870-877
[3] J. T. Wang, W. X. Wang, F. S. Wang, Z. P. Du, Y. B. Song (2009) *Study on properties of mixed system based on glucoside quaternary and sodium dodecyl sulfate*, Chemical Research and Application 21:344-348
[4] N. Ferlin, D. Grassi, C. Ojeda, M. J. L. Castro, A. F. Cirelli, J. Kovensky, E. Grand (2014) *Octyl glucoside derivatives: a tool against metal pollutants*, Colloids Surf aces A: Physicochemical and Engineering Aspects 480:439-448

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

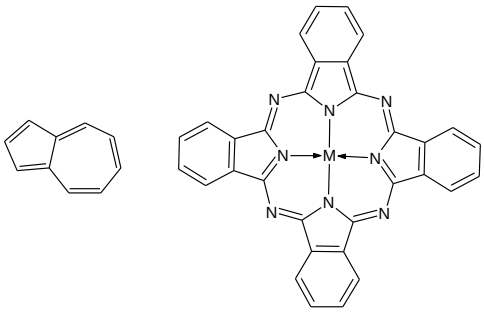
OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA KONIUGATÓW MALEO- ORAZ FTALONITRYLOWYCH Z AZULENEM ORAZ GWAJAZULENEM ORAZ OCENA ICH REAKTYWNOŚCI W REAKCJACH CYKLOTETRAMERYZACJI

Sebastian Lijewski*, Tomasz Kolebski, Tomasz Gośliński

Katedra i Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
** e-mail: slijewski@ump.edu.pl*

Abstrakt: W dobie wzrostu zachorowalności na nowotwory oraz oporności mikroorganizmów na antybiotyki poszukiwanie nowych leków stało się niezwykle ważne. Ftalocyjaniny to aromatyczne związki makrocykliczne posiadające właściwości fotouczulające. Substratami do ich syntezy są pochodne maleonitrylu oraz ftalonitrylu. Do bicyklicznych seskwiterpenów należą m.in. azuleny, które występują np. w olejku rumiankowym i są odpowiedzialne są za jego działanie przeciwdrobnoustrojowe i przeciwzapalne. Pochodne azulenu posiadają także właściwości fotouczulające. Połączenie tych dwóch związków lub ich pochodnych może skutkować otrzymaniem niezwykle skutecznych kandydatów na leki.
Otrzymano serię koniugatów pochodnych azluenu i pochodnych maleo- oraz ftalonitrylu. Zsyntetyzowane związki poddano charakterystyce obejmującej spektrofotometrię UV-Vis, spektrometrię mas oraz spektroskopię NMR. Otrzymane koniugaty poddano badaniom spektro- oraz elektrochemicznym. Zbadano również ich reaktywność w reakcjach makrocyklizacji.

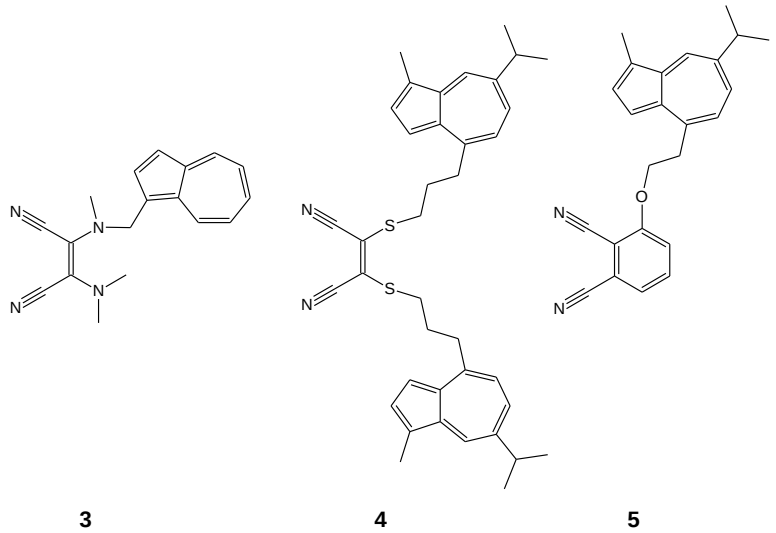
Związki seskwiterpenowe występują powszechnie w świecie roślinnym. Należą do nich azulen **1** (Rys. 1.) i jego pochodne np. gwajazulen czy chemazulen, które występują naturalnie m.in. w olejku rumiankowym. Azulen jest izomerem naftalenu, ale w przeciwieństwie do niego, posiada intensywną, niebieską barwę. Azuleny zbudowane są z dwóch skondensowanych pierścieni, cyklopentadienowego i cykloheptatrienowego i wykazują intensywną absorpcję promieniowania elektromagnetycznego w zakresie od 500 do 700 nm [1]. Azulen i gwajazulen wykazują właściwości fotosensybilizujące. Udowodniono, że po wzbudzeniu promieniowaniem UVA, oba związki są zdolne do peroksydacji lipidów i kwasów nukleinowych [2]. Budowa chemiczna cząsteczki umożliwia azulenom tworzenie kompleksów, w szczególności anionowy fragment cyklopentadienylowy, jest zdolny do tworzenia trwałych kompleksów o strukturze jonowej, zwanych metalocenami, spośród których najbardziej znanym i najszerzej zbadanym jest ferrocen. Azulen posiadając w swojej strukturze podobny układ, również jest zdolny do tworzenia kompleksów jonowych, zwłaszcza z jonami metali bloku d, jak np. jony żelaza [3], manganu [4].



1 **2**

Rysunek 1.

Ftalocyjaniny **2** są syntetycznymi analogami naturalnie występujących porfiryn (Rys. 1.). Związki te są interesujące ze względu na unikatowe właściwości fizyko-chemiczne, w tym właściwości spektralne oraz zdolność do generowania tlenu singletowego. Wykazują potencjał do zastosowań: (i) jako sensory dla jonów metali i gazów, (ii) w optyce nieliniowej oraz (iii) medycznych, jako fotouczulacze w terapii fotodynamicznej (PDT). PDT jest wciąż rozwijającą się dziedziną medycyny, która z powodzeniem jest stosowana w chorobach nowotworowych oraz dermatologicznych. Jej mechanizm polega na niszczeniu chorobowo zmienionych komórek za pomocą tlenu singletowego, generowanego przez fotouczulacz naświetlony światłem o odpowiedniej długości fali [5].
Otrzymano serię koniugatów **3** – **5** pochodnych azluenu i maleo- oraz ftalonitrylu (Rys. 2.). Związki poddano charakterystyce obejmującej spektrofotometrię UV-Vis, spektrometrię mas oraz spektroskopię NMR. Otrzymane koniugaty poddano badaniom spektro- oraz elektrochemicznym. Przeprowadzono również szczegółowe studia reaktywności otrzymanych koniugatów w reakcjach cyklotetrameryzacji.



Rysunek 2.

Uzyskano koniugaty maleo- oraz ftalonitrylu z azulenem (**3**) oraz gwajazulenem (**4**, **5**). W celu otrzymania koniugatów azulenowo-porfirynoidowych zbadano reaktywność otrzymanych związków **3-5** w reakcjach cyklotetrameryzacji (makrocyklizacji). W tym celu wykorzystano m.in. klasyczną metodę otrzymywania związków makrocyklicznych – reakcję Linsteada, różne jej modyfikacje, czy syntezę mikrofalową.

Badania są realizowane w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki PRELUDIUM nr 2015/19/N/NZ7/01342.

Literatura:

[1] Encyclopaedia Britannica; http://www.britannica.com, data dostępu 09.06.2017.
[2] H. M. Chianga, J. J. Yin, Q. Xia, Y. Zhao, P. P. Fu, K. C. Wen, H. Yu (2010) *Photoirradiation of azulene and guaiazulene—Formation of reactive oxygen species and induction of lipid peroxidation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 211(2-3):123-128
[3] H. Wang, Z. Sun, Y. Xie, R. B. King, H. F. III Schaefer (2010) *Unsaturation and variable hapticity in binuclear azulene iron carbonyl complexes*, Organometallics 29(3):630-641
[4] Z. Sun, H. Wang, Y. Xie, R.B. King, H.F. III Schaefer (2010) *Unsaturation and variable hapticity in binuclear azulene manganese carbonyl complexes*, Dalton Transactions 39(44):10702-10711
[5] R. R. Allison, C. H. Sibata (2010) *Oncologic photodynamic therapy photosensitizers: A clinical review*, Photodiagnosis and Photodynamic Therapy 7(2):61-75

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

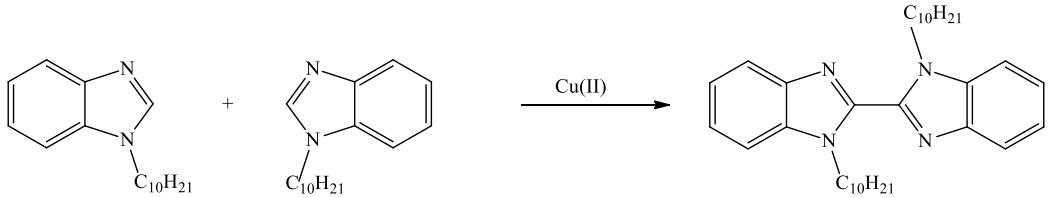
EKSTRAKCJA JONÓW Fe(II), Fe(III), Ni(II) ORAZ Cd(II) Z ROZTWORÓW CHLORKOWYCH ZA POMOCĄ 1,1'-DIDECYLO-1*H*,1'*H*-2,2'-BIBENZO[*d*]IMIDAZOLU

Iwona Mądrzak-Litwa*, Aleksandra Borowiak-Resterna

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4 60-965 Poznań
** e-mail: iwona.madrzak-litwa@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Przeprowadzono badania ekstrakcji jonów Fe(III), Fe(II), Ni(II) oraz Cd(II) z roztworów chlorkowych o różnej kwasowości za pomocą 1,1'-didecylo-1*H*,1'*H*-2,2'-bibenzo[*d*]imidazolu. Zaproponowane warunki ekstrakcji pozwalają przypuszczać, że możliwy będzie rozdział jonów Fe(III)/Fe(II), Ni(II) oraz Cd(II) z roztworów polimetalicznych.

Proces ekstrakcji rozpuszczalnikowej ma ogromne znaczenie w przemyśle hydrometalurgicznym. Odpowiednio dobrane parametry procesu ekstrakcji umożliwiają selektywne wydzielenie metali z układów polimetalicznych. Kluczową rolę ma dobór ekstrahenta, którego zadaniem jest transport wybranych jonów metali z roztworów wodnych, otrzymywanych w wyniku ługowania rud metali, do fazy organicznej [1]. W przeprowadzonych badaniach jako ekstrahent zastosowano dialkilową pochodną 2,2'-bibenzo[*d*]-imidazolu z łańcuchami decylowymi. Związek ten, 1,1'-didecylo-1*H*,1'*H*-2,2'-bibenzo[*d*]-imidazol (DiC10), otrzymano w reakcji sprzęgania 1-decylo-1*H*-benzimidazolu katalizowanej jonami miedzi(II) (Rys. 1.). DiC10 jest słabą zasadą organiczną i w roztworach o małej kwasowości tworzy z jonami metali kompleksy solwatujące [2].

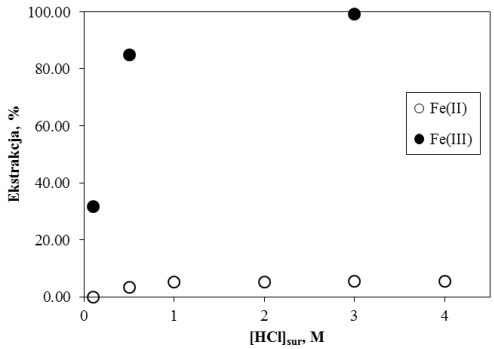


Rysunek 1. Schemat syntezy 1,1'-didecylo-1*H*,1'*H*- 2,2'-bibenzo[d]imidazolu (DiC10).

Metodyka ekstrakcji: Fazę organiczną stanowił 0,2 M roztwór 1,1'-didecylo-1*H*,1'*H*-2,2'-bibenzo[*d*]imidazolu (diC10) w toluenie. Fazę wodną stanowiły roztwory odpowiednich chlorków: żelaza(III), żelaza(II), kadmu(II) lub niklu(II), w których stężenie jonów chlorkowych i wodorowych zmieniano za pomocą chlorku litu i kwasu chlorowodorowego. W układach słabo kwaśnych (pH > 2), stałą aktywność wody (a_w = 0,62) ustalano za pomocą soli LiCl, $LiNO_3$ oraz $Mg(NO_3)_2$. Ekstrakcję przeprowadzono w temperaturze otoczenia (ok. 20°C) przy równych objętościach fazy wodnej i organicznej. Wytrząsanie prowadzono na wytrząsarce łapowej BWR-04 BIOMIX przez 15 min. Stężenie jonów metali w fazie wodnej przed i po ekstrakcji oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej na aparacie HITACHI Z-8200 Polarised Zeeman AAS.

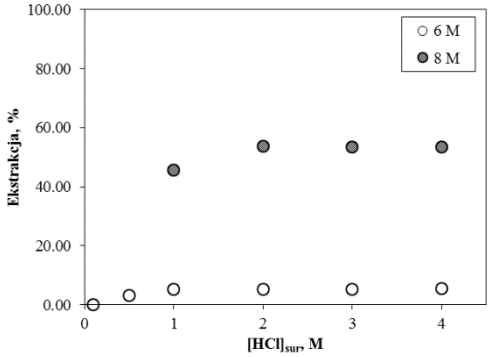
Z uwagi na to, że w procesach hydrometalurgicznych przetwarzających siarczkowe rudy metali chlorek żelaza(III) stosowany jest często jako czynnik ługujący, roztwory po ługowaniu zawierają znaczne ilości jonów Fe(II), a także pewne ilości jonów Fe(III). Przeprowadzono badania ekstrakcji zarówno jonów Fe(II), jak i Fe(III) z roztworów o stężeniu jonów chlorkowych równym 6 M i zmieniającym się stężeniu kwasu. Stwierdzono, że w badanych warunkach procent ekstrakcji żelaza(II) nie przekracza 6%, natomiast ekstrakcja żelaza(III) zwiększa się ze wzrostem stężenia kwasu

chlorowodorowego w surówce i przy stężeniu HCl równym 3 M następuje całkowite usunięcie jonów Fe(III) z fazy wodnej (Rys. 2.).



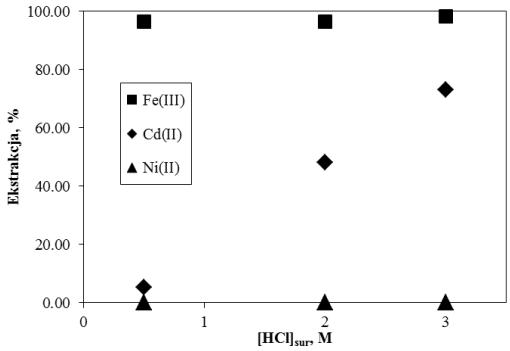
Rysunek 2. Wpływ stężenia kwasu chlorowodorowego na ekstrakcję Fe(II) oraz Fe(III) ([Fe(II)] = [Fe(III)] = 0,1 M; [HCl] + [LiCl] = 6 M).

Ekstrakcję żelaza(II) przeprowadzono także przy większym sumarycznym stężeniu jonów chlorkowych w surówce ([HCl] + [LiCl] = 8 M). Stwierdzono, że przy takim samym stężeniu kwasu w układzie, zwiększenie stężenia chlorku litu o 2 M powoduje prawie dziesięciokrotne zwiększenie ekstrakcji jonów Fe(II) (Rys. 3.).



Rysunek 3. Wpływ sumarycznego stężenia jonów chlorkowych oraz kwasu na ekstrakcję Fe(II) ([Fe(II)] = 0,1 M; [HCl] + [LiCl] = 6 M lub [HCl] + [LiCl] = 8 M).

W układach silnie kwaśnych, przy całkowitym stężeniu jonów chlorkowych równym 6 M, zbadano ekstrakcję jonów kadmu(II) i niklu(II), a także żelaza(III), przy identycznym stężeniu jonów metali w surówkach (Rys. 4.). W badanym zakresie stężeń kwasu chlorowodorowego obserwuje się wzrost ekstrakcji kadmu(II) wraz ze wzrostem stężenia kwasu w surówce. Ekstrakcja niklu(II) nie zachodzi, nawet przy dużym stężeniu kwasu chlorowodorowego. Natomiast jony żelaza(III) są ekstrahowane przez DiC10 z bardzo dobrą wydajnością i już przy stężeniu HCl równym 0,5 M ponad 95% Fe(III) jest przenoszone z fazy wodnej do organicznej.



Rysunek 4. Wpływ stężenia kwasu chlorowodorowego na ekstrakcję jonów Fe(III), Cd(II) oraz Ni(II) ([Fe(III)] = [Ni(II)] = Cd(II)] = 0,01 M; [HCl] + [LiCl] = 6 M).

Przeprowadzone badania w układach silnie kwaśnych pozwalają stwierdzić, że:
- możliwe jest oddzielenie jonów żelaza(III) od jonów kadmu(II) i niklu(II) już przy stężeniu kwasu chlorowodorowego w układzie równym 0,5 M; ponadto zwiększenie kwasowości pozostałego roztworu umożliwi selektywną ekstrakcję Cd(II) w obecności Ni(II).
- większą selektywność ekstrakcji jonów kadmu(II) w obecności jonów żelaza(II) będzie można uzyskać przy [HCl] + [LiCl] = 6 M niż przy [HCl] + [LiCl] = 8 M.

Badania ekstrakcji jonów kadmu(II) i niklu(II) przeprowadzono także ze słabo kwaśnych roztworów chlorkowych (pH > 2). Nie badano ekstrakcji żelaza(III) z uwagi na wytrącanie związków tych jonów w zastosowanych warunkach. Sprawdzono wpływ stężenia jonów chlorkowych (LiCl) oraz jonów metalu na ekstrakcję Cd(II) i Ni(II) przy stałej aktywności wody. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1. Stwierdzono, że ekstrahent DiC10 nie przenosi jonów kadmu(II) do fazy organicznej w badanych warunkach ekstrakcyjnych. Natomiast ekstrakcja niklu(II) utrzymuje się na stałym poziomie ok. 1% w zakresie 0,1-6 M LiCl (a_w = 0,62) i wzrasta do 9% przy [LiCl] = 8 M.

Tabela 1. Wpływ stężenia chlorku litu i jonów metalu na ekstrakcję Cd(II) oraz Ni(II).

[Cd(II)], M	[LiCl], M	E, %	[Ni(II)], M	[LiCl], M	E, %
0,1	0,1	0	0,1	0,1	1,0
	0,5	0		0,5	0,9
	2	0		2	0,9
	4	0		4	1,1
	6	0		6	1,4
0,4	0,1	0	0,4	6	1,5
				8	9,1

Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że ekstrahenta DiC10 nie będzie można zastosować do selektywnego rozdziału jonów Ni(II) i Cd(II) w układach słabo kwaśnych.

Pracę sfinansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej 03/32/DSPB/0700.

Literatura:

[1] K. C. Gupta (2003) *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, WILEY-VCH, Weinheim
[2] I. Mądrzak-Litwa, A. Borowiak-Resterna (2017) *Recovery of zinc from chloride solutions using dialkyl derivatives of 2,2'-bibenzimidazole as extractants*, Solvent Extraction and Ion Exchange, w recenzji

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

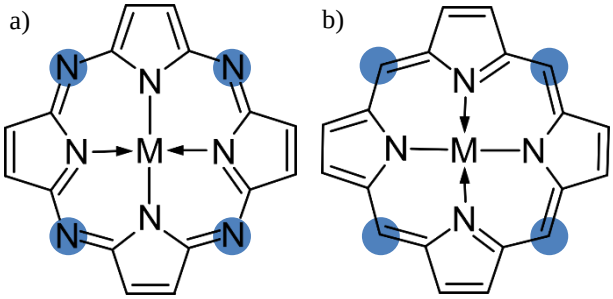
POCHODNE TRIBENZOPORFIRAZYN JAKO POTENCJALNE FOTOSENSYBILIZATORY W FOTOREMEDIACJI

Dariusz T. Mlynarczyk[1]*, Ewelina Wieczorek[1], Michal Falkowski[2], Lukasz Popenda[3], Michal Kryjewski[4], Jarosław Piskorz[4], Marcin Spychala[5], Ryszard Blazejewski[5], Stefan Jurga[3,6], Jadwiga Mielcarek[4], Tomasz Goslinski[1]

[1] *Katedra i Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*
[2] *Katedra i Zakład Chemii Leków Wydziału Farmaceutycznego Collegium Medicum im. Ludwika Rydygiera w Bydgoszczy, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Jurasza 9, 85-094 Bydgoszcz*
[3] *Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań*
[4] *Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*
[5] *Zakład Zaopatrzenia w Wodę i Sanitacji Wsi, Uniwersytet Przyrodniczy, ul. Piątkowska 94A, 60-649 Poznań*
[6] *Zakład Fizyki Makromolekularnej, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań*
** e-mail: mlynarczykd@ump.edu.pl*

Abstrakt: Środowisko naturalne jest w coraz większym stopniu zanieczyszczone lekami, konserwantami i pestycydami. Porfirazyny (Pz) są syntetycznymi analogami naturalnie występujących porfiryn, a ich zdolności generowania reaktywnych form tlenu, czynią je doskonałymi kandydatami do potencjalnego zastosowania w fotokatalizie, fotoremediacji oraz jako sensory.
W przedstawionych badaniach otrzymano nowe tribenzoporfirazyny metodą makrocyklizacji Linsteada z użyciem odpowiednio sfunkcjonalizowanych maleonitryli. Pożądane produkty zostały wyizolowane przy użyciu metod chromatograficznych i scharakteryzowane fizykochemicznie z użyciem technik spektroskopowych, a czystość została potwierdzona z wykorzystaniem HPLC.
Wysokie wartości generowania tlenu singletowego uzyskane dla nowych pochodnych sprawiają, że po osadzeniu na nośnikach mogą one być rozpatrywane jako potencjalne katalizatory do fotoremediacji zanieczyszczeń.

Środowisko naturalne jest w coraz większym stopniu zanieczyszczone lekami, konserwantami i pestycydami. Oprócz przemysłu i rolnictwa duży wkład w zanieczyszczenie środowiska mają odpady i ścieki pochodzące z gospodarstw domowych. Jest to związane z coraz szerszym stosowaniem leków, suplementów diety i kosmetyków oraz środków ochrony roślin. Należy podkreślić, że substancje te mogą występować w ściekach w formie niezmienionej, jak również w formie zmetabolizowanej posiadającej również własną aktywność. Niestety, obecnie stosowane metody uzdatniania wody ściekowej, mimo że obniżają poziom zanieczyszczeń, nie eliminują ich całkowicie z obiegu [1]. Wskutek zaistniałej sytuacji, konieczne jest opracowanie nowych metod remediacji lub udoskonalenie procedur, które są obecnie stosowane. Jedną z obiecujących technik degradacji zanieczyszczeń jest fotoremediacja.
Porfirazyny (Pz) są syntetycznymi analogami naturalnie występujących porfiryn (Rys. 1.). Drobna zmiana, jaką jest zamiana czterech atomów węgla na atomy azotu w pierścieniu makrocyklicznym Pz, wywiera niebagatelny wpływ na ich właściwości spektroskopowe, a przede wszystkim na przesunięcie maksimów absorpcji w kierunku dłuższych fal. Unikalne właściwości fotokatalityczne porfirazyn czynią je idealnymi kandydatami do potencjalnych zastosowań aplikacyjnych w fotoremediacji oraz jako sensory [2]. Podstawową wadą tych makrocykli jest skłonność do agregacji, co wymusza konieczność modyfikacji struktury. Pz mogą być modyfikowane w dwójnasób: (*i*) wymiana jonu metalu w centrum aktywnym pierścienia makrocyklicznego; (*ii*) wprowadzenie podstawników peryferyjnych w pozycji β.



Rysunek 1. Struktura porfirazyny (a) i porfiryny (b) z zaznaczonymi różnicami (M – kation metalu).

Pośród porfirazyn szczególnie ciekawe są ich niesymetryczne analogi, a zwłaszcza tribenzoporfirazyny, w których pierścień porfirazyny jest połączony w części peryferyjnej z trzema pierścieniami fenylowymi. W prezentowanych badaniach skoncentrowano się na otrzymaniu tribenzoporfirazyn, a następnie ocenie ich właściwości fizykochemicznych oraz fotofizycznych. Wszystkie makrocykle uzyskano wykorzystując metodę makrocyklizacji Linsteada z użyciem odpowiedniej pochodnej maleonitrylowej oraz nadmiaru 1,2-dicyjanobenzenu. Z mieszanin reakcyjnych wyizolowano pożądane produkty z wykorzystaniem metod chromatograficznych, m.in. chromatografii w odwróconym układzie faz, czy preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej. Czystość tribenzoporfirazyn została potwierdzona z wykorzystaniem HPLC. Makrocykle tribenzoporfirazynowe poddano następnie charakterystyce fizykochemicznej z użyciem metod spektroskopowych (NMR, MS, UV-Vis) oraz określono ich zdolność do generowania tlenu singletowego. Wysokie wartości generowania tlenu singletowego oraz fotostabilność powodują, że tribenzoporfirazyny mogą być rozpatrywane jako skuteczne fotokatalizatory o potencjalnym zastosowaniu w fotoremediacji zanieczyszczeń.

Badania są finansowane z grantu Narodowego Centrum Nauki nr 2016/21/B/NZ9/00783.

Literatura:

[1] M. Gavrilescu, K. Demnerová, J. Aamand, S. Agathos, F. Fava (2015) *Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation*, New Biotechnology 32(1):147
[2] M. S. Rodríguez-Morgade, P. A. Stuzhin (2004) *The chemistry of porphyrazines: an overview*, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines 8(9):1129-1165

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

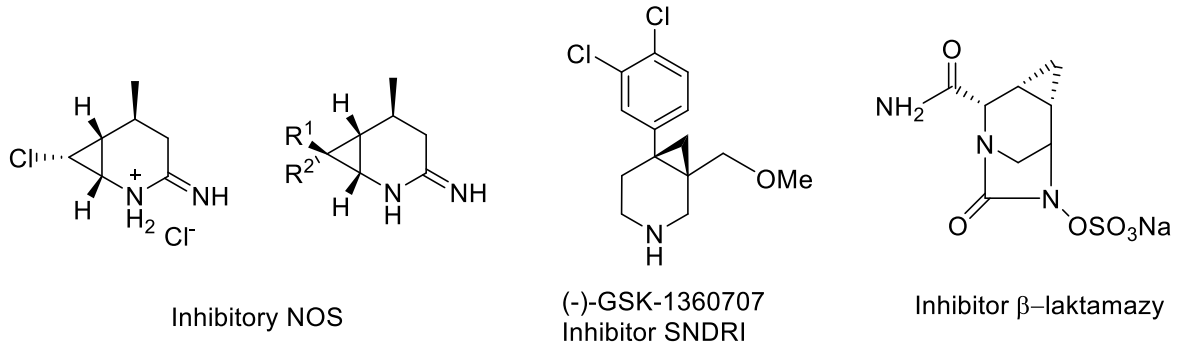
CYKLOPROPANOWANIE DIHYDROPIRYDYN-2(1*H*)-ONÓW. SYNTEZA POCHODNYCH AZABICYKLO[4.1.0]HEPTANU O POTENCJALNEJ AKTYWNOŚCI BIOLOGICZNEJ

Zofia Myk, Jacek G. Sośnicki*

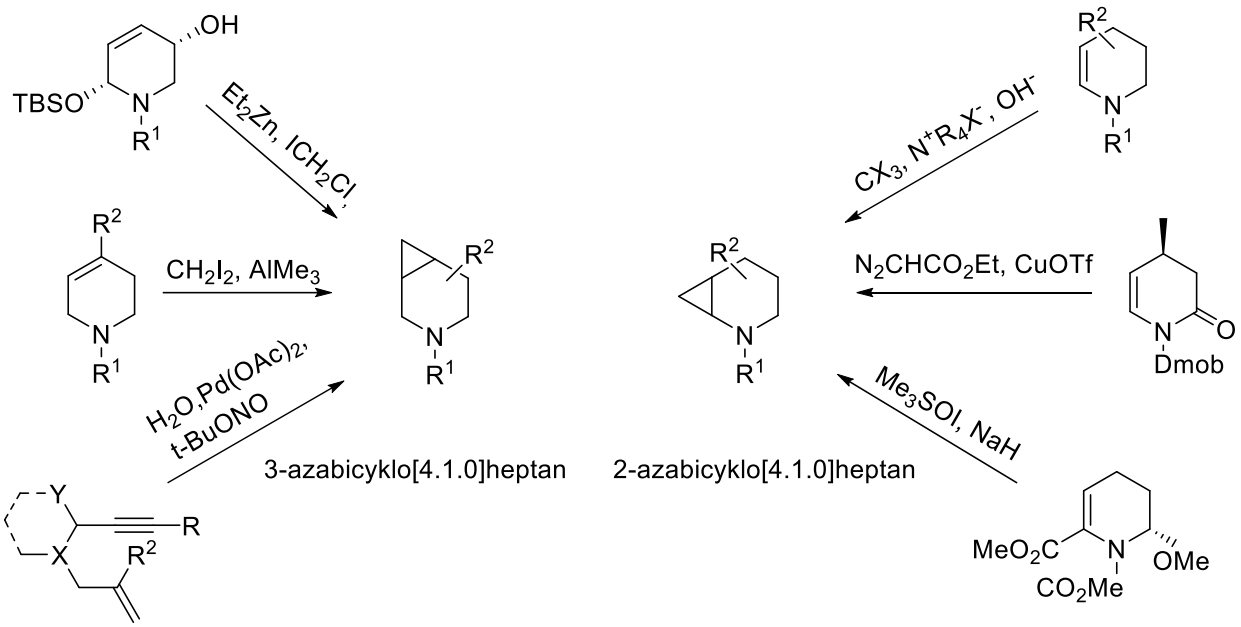
Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin
** e-mail:sosnicki@zut.edu.pl*

Abstrakt: Przedmiotem prezentowanych badań jest synteza potencjalnie aktywnych biologicznie pochodnych układu azabicyklo[4.1.0]heptanu na drodze addycji karbenu do dihydropirydyn-2(1*H*)-onów. W pracy określono reaktywność różnie podstawionych benzylowych i benzhydrylowych β,γ- i γ,δ- nienasyconych piperydyn-2-onów wobec dichlorokarbenu generowanego *in situ* w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego. Zoptymalizowano ten proces pod kątem rodzaju i stężenia zastosowanego katalizatora i otrzymano nowe, *N*-fenylowe pochodne azabicyklo[4.1.0]heptanu z dobrymi wydajnościami. Wskazano też na zależność stereochemicznego przebiegu reakcji od obecności podstawnika metylowego w pozycji C-5 γ,δ-nienasyconych piperydyn-2-onów. Wyjściowe substraty do syntez otrzymano na drodze benzylowania i benzhydrylowania pochodnych pirydyn-2-onu (2-pirydonu) nową metodą angażującą kompleksy litoorganiczne typu $BnMgR_2MgLi$. Struktury otrzymanych związków określono metodami spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego.

W ostatnich latach pochodne azabicyklo[4.1.0]heptanu wzbudziły zainteresowanie wśród chemików syntetyków m.in. ze względu na szereg interesujących właściwości biologicznych. Obserwowane szerokie spektrum działania farmakologicznego oraz prowadzone badania w fazie przedklinicznej i klinicznej pozwalają zaklasyfikować te związki do grupy potencjalnych leków. Istnieją doniesienia naukowe stwierdzające, że pochodne azabicyklo[4.1.0]heptanu to m.in. efektywne inhibitory syntazy tlenku azotu (NOS), które są często skuteczniejsze od specyfików dotychczas stosowanych [1], należą też do grupy inhibitorów β-sekretazy,[2] a także do grupy inhibitorów zwrotnego wychwytu Serotoniny-Norepirefryny-Dopaminy (SNDRI)[3]. Takie właściwości są istotne z medycznego punktu widzenia i pozwalają wnioskować o potencjalnej użyteczności pochodnych azabicyklo[4.1.0]heptanu w leczeniu takich chorób jak: Alzheimer, Parkinson, stwardnienie zanikowe boczne, depresja czy narkolepsja. Znanym przykładem aktywnej biologicznie pochodnej azabicyklo[4.1.0]heptanu jest 1-(3,4-dichlorofenylo)-6(metoksymetylo)-4-azabicyklo[4.1.0]heptan (GSK-1360707, Rys. 1.), który przeszedł pierwszą fazę badań klinicznych pod kątem zastosowania jako lek antydepresyjny [3]. Pochodne azabicyklo[4.1.0]heptanu wykazują również aktywność inhibicyjną wobec β-laktamazy, co wiąże się z ich potencjalnym zastosowaniem jako środków przeciwdziałających występowaniu zjawiska oporności bakterii na antybiotyki.[4] Mimo, że wiele pochodnych azabicyklo[4.1.0]heptanu wykazuje obiecującą aktywność biologiczną w testach *in vitro*, to jednak duża ich część okazała się być nieskuteczna w testach na organizmach żywych (*in vivo*) ze względu na nieodpowiednie parametry farmakodynamiczne [2]. Z tego powodu badania nad syntezą nowych związków zawierających w swojej strukturze układ azabicyklo[4.1.0]heptanu o odpowiednich parametrach farmakologicznych są w pełni uzasadnione.



Rysunek 5. Znane aktywne biologicznie pochodne azabicyklo[4.1.0]heptanu



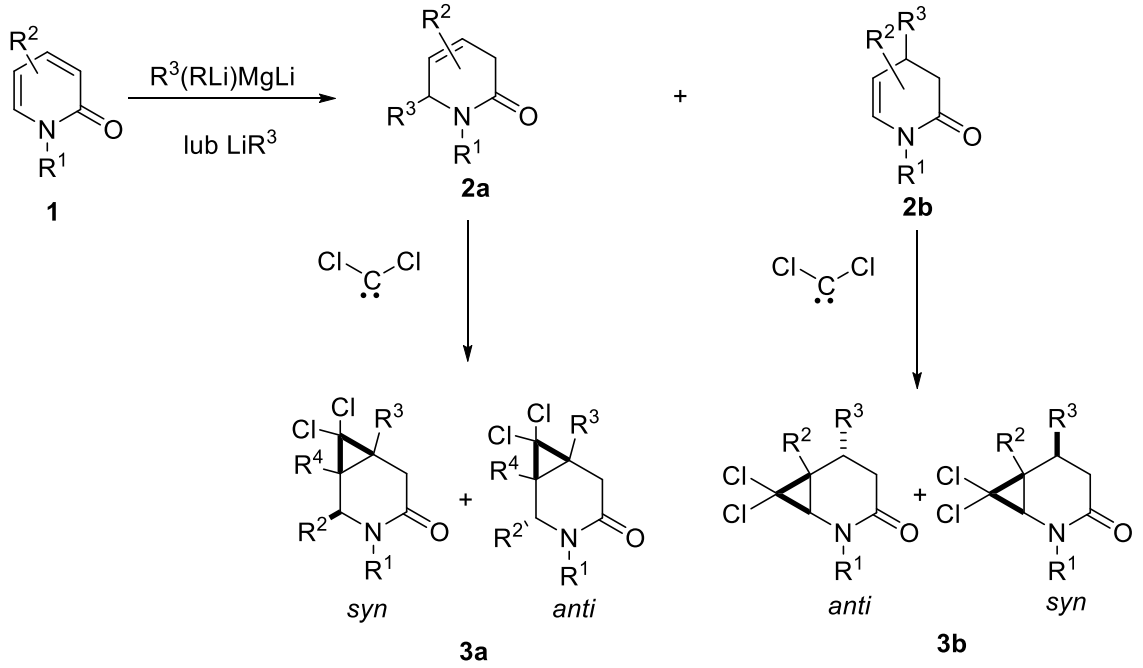
Rysunek 2. Różne metody syntezy pochodnych z układem azabicyklo[4.1.0]heptanu

Układ azabicyklo[4.1.0]heptanu otrzymano dotychczas kilkoma metodami angażującymi m.in. karbenoidy cynku [4,5], glinu [1], azotyny[6], związki diazowe [7] czy ylidy siarkowe [8]. (Rys. 2.) Obiecującą drogą syntezy tych pochodnych wydają się być reakcje nienasyconych piperydynonów z dihalogenokarbenami. Metoda cyklopropanowania, w której karben wytwarza się in situ z chloroformu pod wpływem silnej zasady nieorganicznej w układzie dwufazowym w obecności czwartorzędowych soli amoniowych, często pozwala na uzyskanie pożądanego produktu z zadowalającą wydajnością przy znacznie niższych kosztach procesu i małych wymaganiach aparaturowych w porównaniu z innymi znanymi technikami.

Pomimo, że w literaturze opisano już kilka udanych prób takich reakcji, dotychczas stosowane metody syntezy wyjściowych, nienasyconych piperydynonów często ograniczały możliwość uzyskania szerszego spektrum cyklopropanowanych pochodnych lub wymagały wieloetapowej syntezy, ponadto 5-podstawione pochodne 2-azabicyklo[4.1.0]heptanu otrzymywano z niską diastereoselektywnością.

W niniejszym komunikacie zostaną zaprezentowane wyniki nowej koncepcji syntezy pochodnych azabicyklo[4.1.0]heptanu (**3a**, **3b**), która polega na użyciu w reakcjach cyklopropanowania nienasyconych piperydyn-2-onów (**2a i 2b**), otrzymanych wprost w wyniku reakcji addycji związków magnezowo-litowych lub litoorganicznch do funkcjonalizowanych 2-pirydonów (**1**) [9] (Rys. 3). Ponadto zostaną wykazane różnice w reaktywność 3,4- (**2b**) i 3,6-dihydropirydyn-2-onów (**2a**) wobec

dichlorokarbenu. Dyskutowany będzie także dobór warunków reakcji oraz wpływ podstawników w pierścieniu pirydyn-2-onu na diastereoselektywność cyklopropanowania. Otrzymane, nowe pochodne 7,7-dichloroazabicyklo[4.1.0]heptanu (**3a, 3b**) oprócz spodziewanej aktywności biologicznej, ze względu na szeroką możliwość transformacji pierścienia dihalocyklopropanu oraz grupy amidowej β-laktamu, mogą zostać wykorzystane jako prekursory w syntezie bardziej złożonych układów.



Rysunek 3. Synteza układu azabicyklo[4.1.0]heptanu z 2-pirydonów

Literatura:

[1] Y. Kawanaka, K. Kobayashi, S. Kusuda, T. Tatsumi, M. Murota, T. Nishiyama, K. Hisaichi, A. Fujii, K. Hirai, M. Naka, M. Komeno, H. Nakaib, M. Todab (2003) *Design and synthesis of inhibitors of inducible nitric oxide synthase. Discovery of a new chemical lead with potential for oral bioavailability*. European Journal of Medicinal Chemistry 38:277-288

[2] T. Woltering. W. Wostl, H. Hilpert, M. Rogers-Evans, E. Pinard, A. Mayweg, M. Gobel, D. W. Banner, J. Benz, M. Travagli, M. Pollastrini, G. Marconi, E. Gabellieri, W. Guba, H. Mauser, M. Andreini, H. Jacobsen, E. Power, R. Narquizian (2013) *BACE1 inhibitors: A head group scan on a series of amides,* Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 23:4239-4243

[3] V. I. Elitzin, K. A. Harvey, H. Kim, M. Salmons, M. J. Sharp, E. A. Tabet, M. A. Toczko (2010) *Development of a New Synthesis for the Large-Scale Preparation of Triple Reuptake Inhibitor (-)-GSK1360707,* Organic Process Research & Development 14:912-917

[4] H. Xiong, B. Chen, T. F. Durand-Reville, C. Joubran, Y. W. Alelyunas, D. Wu, H. Huynh (2014) *Enantioselective Synthesis and Profiling of Two Novel Diazabicyclooctanone β-Lactamase Inhibitors,* ACS Medicinal Chemistry Letters 5:1143-1147

[5] K. Csatayova, S. G. Davies, J. A. Lee, K. B. Ling, P. M. Roberts, A. J. Russell, J. E. Thomson (2010) *Syntheses of trans-SCH-A and cis-SCH-A via a Stereodivergent Cyclopropanation Protocol,* Organic Letters 12:3152-3155

[6] B. Liu, R-J. Song, H-X. Ouyang, Y. Li, M. Hu, J-H. Li (2015) *Palladium-catalyzed oxidative 6-exo-trig cyclization of 1,6-enynes: facile synthesis of bicycle[4.1.0]heptan-5-ones,* Chemical Communications 51:12819-12822

[7] S. Villar, A. Gradillas, J. Perez-Castells (2010) *Synthesis of 2-Azabicyclo[4.1.0]heptanes through Stereoselective cyclopropanation reactions,* European Journal of Organic Chemistry 2010(30)5850-5862

[8] Y. Matsumura, M. Inoue, Y. Nakamura, Y. L. Talib, T. Maki, O. Onomura (2000) *A convenient method for synthesis of optically active 2,3-methanopipecolic acid,* Tetrahedron Letters 41:4619-4622

[9] J. G. Sośnicki, T. Idzik, A. Borzyszkowska, E. Wróblewski, G. Maciejewska, Ł. Struk (2017) *Addition of novel benzylmagnesium „ate" complexes of BnR2MgLi type to 2-(thio)pyridones and related compounds,* Tetrahedron 73:481-493

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

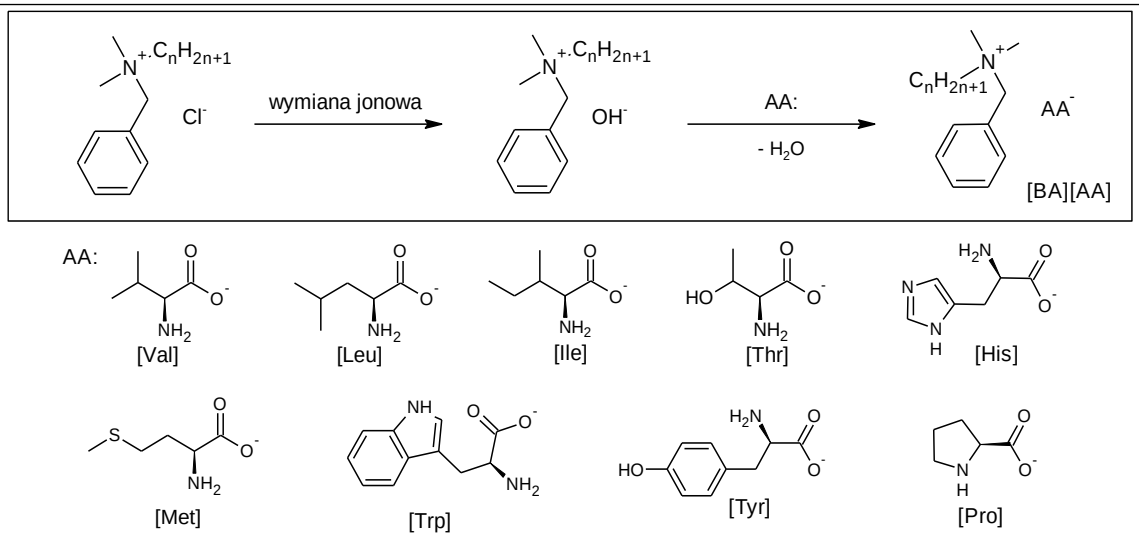
BENZALKONIOWE SOLE AMINOKWASÓW – NOWE ZWIĄZKI O WŁAŚCIWOŚCIACH POWIERZCHNIOWYCH

Paula Ossowicz*, Krzysztof Rupniewski

Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
** e-mail: possowicz@zut.edu.pl*

Abstrakt: Nowe sole zawierające kation benzalkoniowy i chiralny anion aminokwasowy zostały otrzymane i scharakteryzowane. Otrzymane związki scharakteryzowano określając ich temperatury przemian fazowych, skręcalność właściwą, stabilność termiczną i aktywność powierzchniową.

Sole benzalkoniowe należą do surfaktantów kationowych. Mogą być stosowane, jako składniki o działaniu kondycjonującym i antystatycznym, w spłukiwanych preparatach do włosów. Ich dopuszczalne stężenie w kosmetykach wynosi 3%. Sole benzalkoniowe wykazują właściwości mikrobobójcze. Powszechnie znane sole takie jak chlorek, bromek czy sacharynian benzalkoniowy są używane
w produktach kosmetycznych jako konserwanty (w stężeniu poniżej 0,1%) [1-3]. Chlorek benzalkoniowy jest używany do dezynfekcji pomieszczeń, szkła i narzędzi chirurgicznych. Stosowany jest również w lecznictwie do odkażania błon śluzowych i skóry (w stężeniu 0,01-0,05%), przepłukiwania pęcherza, cewki moczowej i pochwy (w stężeniu 0,005%) oraz jako środek antyseptyczny i konserwujący wielu preparatów i leków, w tym okulistycznych (głównie kropli do oczu). Wchodzi również w skład preparatów złożonych działających w obrębie jamy ustnej i gardła [3-4].
Połączenia kationu benzalkoniowego z różnymi anionami, znane są ze swoich właściwości powierzchniowych, bakteriobójczych i bakteriostatycznych. W niskich stężeniach związki te hamują działanie bakterii Gram dodatnich, w większych stężeniach działają bakteriobójczo również na bakterie Gram ujemne, wirusy oraz bakterie kwasoodporne. Wykazują ponadto aktywność grzybobójczą wobec niektórych gatunków grzybów w tym *Candida species* i *Sacchoromyces cerevisiae* [2, 5-15].
Aminokwasy i ich sole są szeroko stosowane jako składniki kosmetyków, głównie ze względu na działanie kondycjonujące czy nawilżające na skórę i włosy. Aminokwasy są podstawowym budulcem peptydów i białek. Aminokwasy możemy podzielić na egzogenne i endogenne. Kryterium tego podziału jest to czy dany aminokwas jest syntezowany przez organizm człowieka, czy należy dostarczyć go wraz z pożywieniem. Do aminokwasów egzogennych należą: walina, leucyna, izoleucyna, fenyloalanina, tryptofan, treonina, metionina i lizyna.
Aminokwasy są również znane jako surowce do syntezy surfaktantów. Początkowo znalazły zastosowanie jako środek konserwujący produkty kosmetyczne i medyczne, z czasem wykazano ich aktywność wobec różnych nowotworów, bakterii i wirusów chorobotwórczych [16]. Dodatkową zaletą surfaktantów aminokwasowych jest ich biokompatybilność i niska toksyczność [17].
Celem niniejszych badań było otrzymanie nowych soli benzalkoniowych pochodnych aminokwasów które mogą znaleźć zastosowanie jako środki powierzchniowo czynne i kondycjonujące.
Sole benzalkoniowe aminokwasów otrzymano w reakcji odpowiedniego aminokwasu z wodorotlenkiem benzalkoniowym (Rys. 1.). Otrzymane związki zidentyfikowano w oparciu o analizę widm ^{1}H i ^{13}C NMR, FTIR oraz UV-Vis.



Rysunek 1. Metoda otrzymywania soli benzalkoniowych aminokwasów

Otrzymane związki scharakteryzowano określając ich temperatury przemian fazowych, skręcalność właściwą, stabilność termiczną i aktywność powierzchniową (Tabela 1).

Tabela 1. Właściwości otrzymanych soli benzalkoniowych aminokwasów

Związek	Skręcalność właściwa $[\alpha]_D^{20}$	Temp. zeszklenia - T_g (°C)	Temp. początku rozkładu - T_{IDT}(°C)	Temp. 50% ubytku masy $T_{onset50\%}$ (°C)	Temp. najszybszego ubytku masy - T_{MDT} (°C)
[BA][Val]	+2,69	-59,6	149,5	175,6	172,3
[BA][Leu]	+1,47	-55,5	149,1	176,0	165,7
[BA][Ile]	+2,54	-63,9	147,3	174,0	165,3
[BA][Thr]	-2,57	-55,2	153,6	178,4	169,8
[BA][His]	-3,89	-39,8	136,1	209,5	155,4/210,8/543,0
[BA][Met]	+2,01	-61,0	148,5	183,1	170,5
[BA][Trp]	-2,54	-28,3	161,0	197,3	182,6/276,2/520,3
[BA][Tyr]	-8,44	-30,7	153,6	203,7	195,6/508,4
[BA][Pro]	-15,12	-47,3	141,6	173,1	166,4

Scharakteryzowano aktywność powierzchniową otrzymanych związków (Tabela 2), wyznaczając napięcie powierzchniowe ich wodnych roztworów (σ_{CMC}), krytyczne stężenie micelizacji (CMC), nadmiar powierzchniowy (Γ_{max}) i minimalną powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę przy maksymalnym zapełnieniu warstwy powierzchniowej (A_{min}).

Tabela 2. Parametry aktywności powierzchniowej otrzymanych soli benzalkoniowych aminokwasów

Salt	CMC (mmol L^{-1})	Υ_{CMC} (mN m^{-1})	$\Gamma_{max}\cdot 10^6$ (mol m^{-2})	$A_{min}\cdot 10^{19}$ (m^2)
[BA][Val]	2,8	32,3	4,853	3,423
[BA][Leu]	2,5	32,9	5,645	2,943
[BA][Ile]	2,6	32,8	5,654	2,938
[BA][Thr]	3,1	32,8	7,151	2,322
[BA][His]	2,8	34,1	5,604	2,964
[BA][Met]	2,5	34,8	11,751	1,414
[BA][Trp]	3,4	33,7	7,463	2,226
[BA][Tyr]	3,3	34,7	6,237	2,663
[BA][Pro]	3,2	33,1	5,845	2,875

Sole benzalkoniowe aminokwasów reprezentują nową klasę związków zbudowanych z powszechnie używanego kationu benzalkoniowego i anionu aminokwasowego, który jest akceptowalny farmaceutycznie. Ze względu na budowę i właściwości związki te zakwalifikowano do surfaktantów

kationowych. Roztwory wodne zawierające benzalkoniowe sole aminokwasów wykazywały zbliżoną aktywność powierzchniową do powszechnie używanych surfaktantów. Ze względu na posiadane przez nie właściwości istnieje możliwość ich zastosowania jako składników kosmetyków do włosów i skóry.

Literatura:

[1] 23rd Commission Directive 98/62/EC of 3 September 1998 adapting to technical progress Annexes II, III, VI and VII to Council Directive 76/768/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to cosmetic products

[2] P. Graf (1999) *Adverse effects of benzalkonium chloride on the nasal mucosa: allergic rhinitis and rhinitis medicamentosa,* Clinical Therapeutics 22(7):211749-1755

[3] K. Sadakane, T. Ichinose (2015) *Effect of the Hand Antiseptic Agents Benzalkonium Chloride, Povidone-Iodine, Ethanol, and Chlorhexidine Gluconate on Atopic Dermatitis in NC/Nga Mice*, International Journal of Medicinal Science 12(2):116-125

[4] E. Neza, M. Centini (2016) *Microbiologically Contaminated and Over-Preserved Cosmetic Products According Rapex 2008–2014*, Cosmetics 3(1):1-11

[5] L. Adelson, I. Sunshine (1952) *Fatal poisoning due to a cationic detergent of the quaternary ammonium compound type*, American Journal of Clinical Pathology 22(7):656-661

[6] G. McDonnell, A. D. Russell (1999) *Antiseptics and disinfectants: activity, action, and resistance*, Clinical Microbiology Reviews 12(1):147-179

[7] R. Chuanchuen, K. Beinlich, T.T. Hoang, A. Becher, R.R. Karkhoff-Schweizer, H.P. Schweizer, *Cross-resistance between triclosan and antibiotics in Pseudomonas aeruginosa is mediated by multidrug efflux pumps: exposure of a susceptible mutant strain to triclosan selects nfxB mutants overexpressing MexCD-OprJ*, Antimicrobial Agents and Chemotherapy 45(2):428-432

[8] A. T. Sheldon (2005) *Antiseptic "resistance": real or perceived threat?,* Clinical Infectious Diseases 40(11):1650-1656

[9] A. Fazlara, M. Ekhtelat (2012) *The Disinfectant Effects of Benzalkonium Chloride on Some Important Foodborne Pathogens*, American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Science 12(1):23-29

[10] A. Houari, P. Di Martino (2007) *Effect of chlorhexidine and benzalkonium chloride on bacterial biofilm formation*, Letters in Applied Microbiology 45(6):652-656

[11] J. Pernak, K. Materna, J. Cybulski (2010) *New quaternary ammonium salts of lactic acid and a method to obtain new quaternary ammonium salts of lactic acid* Patent PL 207 844

[12] J. Cybulski, A. Wiśniewska, A. Kulig-Adamiak, L. Lewicka, A. Cieniecka-Rosłonkiewicz, K. Kita, A. Fojutowski, J. Nawrot, K. Materna, J. Pernak (2008) *Long-alkyl-chain quaternary ammonium lactate based ionic liquids*, Chemistry - A European Journal 14(30):9305-9311

[13] J. Cybulski, A. Wisniewska, A. Kulig-Adamiak, Z. Dabrowski, T. Praczyk, A. Michalczyk, F. Walkiewicz, K. Materna, J. Pernak (2011) *Mandelate and prolinate ionic liquids: synthesis, characterization, catalytic and biological activity*, Tetrahedron Letter 52(12):1325-1328

[14] J. Pernak, M. Smiglak, S.T. Griffin, W.L. Hough, T.B. Wilson, A. Pernak, J. Zabielska-Matejuk, A. Fojutowski, K. Kita, R. D. Rogers (2006) *Long alkyl chain quaternary ammonium-based ionic liquids and potential applications*, Green Chemistry 8(9):798–806

[15] W. L. Hough-Troutman, M. Smiglak, S. Griffin, W.M. Reichert, I. Mirska, J. Jodynis-Liebert, T. Adamska, J. Nawrot, M. Stasiewicz, R. D. Rogers, J. Pernak (2009) *Ionic liquids with dual biological function: sweet and anti-microbial, hydrophobic quaternary ammonium-based salts*, New Journal of Chemistry 33(1):26-33

[16] K. Sadakane T. Ichinose (2015) *Effect of the Hand Antiseptic Agents Benzalkonium Chloride, Povidone-Iodine, Ethanol, and Chlorhexidine Gluconate on Atopic Dermatitis in NC/Nga Mice*, International Journal of Medical Sciences 12(2):116–125

[17] G. H. Y. Lin, M. Hemming (1996) *Ocular and dermal irritation studies of some quaternary ammonium compounds*, Food and Chemical Toxicology 34(2):177–182

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

SYNTEZA NOWYCH HYDROFOBOWYCH SOLI PIRYDYNIOWYCH

***Adrian Przybylak*[1]*, *Karolina Wieszczycka*[1], *Grzegorz Framski*[2]**

[1] *Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2] *Polska Akademia Nauk, Instytut Chemii Bioorganicznej, ul. Z. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań*

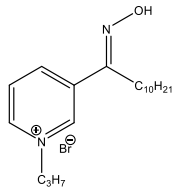
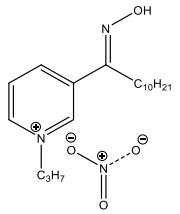
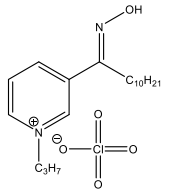
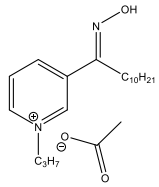
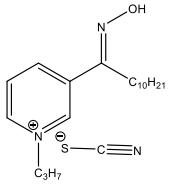
** e-mail: adrian.przybylak@student.put.poznan.pl*

Abstrakt: Synteza jest integralną częścią chemii organicznej, a jak dotąd najszerzej rozwijana dziedziną była synteza cieczy jonowych. Do szerokiej klasy cieczy jonowych należą m.in. sole pirydyniowe, które cieszą się coraz większym zainteresowaniem wśród naukowców. Na szczególną uwagę zasługują sole pirydyniowe posiadające właściwości ekstrakcyjne. Mnogość zastosowań czwartorzędowych pochodnych pirydyny skłania badaczy do poszukiwania optymalnych metod syntezy oraz projektowania związków o właściwościach użytecznych nie tylko w przemyśle, ale i w życiu codziennym. W pracy przeprowadzono syntezę nowych soli pirydyniowych o potencjalnych właściwościach ekstrakcyjnych i bioaktywnych: azotanu, octanu, tiocyjanianu, wodorosiarczanu oraz nadchloranu 3-[1-(hydroksyimino)undecylo]-1-propylopirydyniowego.

Czwartorzędowe sole pirydynowe są heterocyklicznymi związkami organicznymi o szerokim potencjale zastosowań w wielu dziedzinach nauki i przemysłu. Dzięki możliwości modyfikacji ich struktury, znalazły one szerokie zastosowanie w takich dziedzinach jak biologia, medycyny aż po przemysł chemiczny [1]. Szczególną uwagę należy zwrócić na rolę soli pirydyniowych jako kationowych środków powierzchniowo czynnych [2]. Sole pirydyniowe są również składnikami preparatów medycznych, jako środki przeciwdziałające insektycydom fosforoorganicznym tj. obidoksym, pralidoksym, azoksym, a także jako preparaty bakterio- i grzybobójcze np. CPC, którego aktywną substancja jest chlorek cetylopirydyniowy.
Właściwości czwartorzędowych soli pirydyniowych można łatwo modyfikować przez wymianę małocząsteczkowego anionu na znacznie większy organiczny lub nieorganiczny, często tez hydrofoby anion. Do znanych i najprostszych metod wymiany anionów należy chromatografia kolumnowa jonowymienna, dzięki której za pomocą odpowiednio dobranego złoża umożliwia szybką i selektywną wymianę anionu. Inne metody wymiany prowadzone w rozpuszczalnikach organicznych takich jak etanol, acetronitryl, tetrahydrofuran ze związkami jonowymiennymi są mniej efektywne, ze względu na możliwość przegrupowania podstawników, prowadząc do otrzymania nowych niepożądanych związków. Niestety w przypadku reagentów nierozpuszczalnych w wodzie w wymiana w rozpuszczalniku jest często jedyną metodą, ale odpowiednia optymalizacja ogranicza reakcje uboczne do minimum. Oprócz wydajnej wymiany anionu za pomocą żywic w kolumnach chromatograficznych, istnieją także metody wymiany w roztworach. Dzięki przeprowadzeniu odpowiedniej optymalizacji procesu można z wysoką wydajnością zastąpić dowolny anion np. w czwartorzędowej soli pirydyniowej. Jedną z bardzo wydajnych metod wymiany jest reakcja soli pirydyniowej z odpowiednią organiczną lub nieorganiczną solą srebrową w warunkach temperaturowych często bez dostępu światła. Wymiana z użyciem soli srebra cechuję się wysoką wydajnością oraz krótkim czasem procesu. Dodatkowo przeprowadzając wymianę anionu bromkowego lub chlorkowego łatwo można zaobserwować zajście reakcji przez pojawienie się osadu bromku lub chlorku srebra [3].

W badaniach tych, ze względu na hydrofobowy charakter wyjściowych soli czwartorzędowych (chlorku jak i bromku 3-[1-(hydroksyimino)undecylo]-1-propylopirydyniowego), reakcję wymiany anionu bromkowego oraz chlorkowego na jon octanowy, azotanowy, chloranowy, wodorosiarczanowy i tiocyjanianowy przeprowadzono w roztworze stosując jako źródła poszczególnych jonów różne reagenty (sole sodowe, potasowe, srebrowe lub kwas). Najbardziej obiecujące wyniki uzyskano stosując do reakcji wymiany bromek 3-[1-(hydroksyimino)undecylo]-1-propylopirydyniowy oraz azotan(V) srebra, octan sodu i tiocyjanian potasu, oraz 7-dniowy cykl grzania. Strukturę oraz czystość otrzymanych związków potwierdzono przy pomocy metod spektroskopowych (FT-IR oraz NMR). Dowiedziono również, że zoptymalizowanie procesu wymiany anionu poprzez dobranie odpowiednich warunków reakcji (dobór rozpuszczalnika, odpowiednie stężenia reagentów oraz czas prowadzonej syntezy) oraz oczyszczanie związków na kolumnie pozwala na uzyskanie związków o wysokiej czystości i z zadawalającą wydajnością.

Tabela 1. Dane spektralne syntezowanych związków. Opracowanie własne, 2017

ZWIĄZEK	WYDAJNOŚĆ %	WARTOŚCI ^{1}H NMR (400,13 MHz, DMSO-d) ppm	WARTOŚCI FT-IR cm^{-1}
	73	8,85 (s, 1H, OH); 8,60 (d, 1H, H_{py}(2)); 8,00 (d, 1H, H_{py}(6)); 7,95 (d, 1H, H_{py}(4)); 7,25 (t, 1H, H_{py}(5)); 3,60 (t, CH_2-Br); 2,75 (t, 2H, CH_2); 1,50 (q, 2H, CH_2); 1,40-1,10 (m, 20H, CH_2); 0,80 (m, 6H, CH_3)	3160-3050 - OH (związana) 1675 -C=N- (oksym) 1592-C=N- (pierścień pirydynowy) 1493, 1459 -C=C- (pierścień pirydyniowy) 949 – N-O
	58	10,39 i 10,81 (s, 1H, OH) 8,83 (d, 1H, H_{py}(2)); 8,56 (d, 1H, H_{py}(6)); 8,03 (d, 1H, H_{py}(4)); 7,45 (t, 1H, H_{py}(5)); 3,34 (t, CH_2-Br); 2,73 (t, 2H, CH_2); 1,50 (q, 2H, CH_2); 1,40-1,10 (m, 20H, CH_2); 0,80 (m, 6H, CH_3)	3600 - OH (wolna) 3200, 3339 - OH (związana) 1675 -C=N- (oksym) 1593-C=N- (pierścień pirydynowy) 1463, 1473 -C=C- (pierścień pirydyniowy) 961 – N-O
	49	11,39 (s, 1H, OH) 8,80 (d, 1H, H_{py}(2)); 8,53 (d, 1H, H_{py}(6)); 7,98 (d, 1H, H_{py}(4)); 7,41 (t, 1H, H_{py}(5)); 3,39 (t, CH_2-Y); 2,73 (t, 2H, CH_2); 1,50 (q, 2H, CH_2); 1,40-1,10 (m, 20H, CH_2); 0,80 (m, 6H, CH_3)	3600 - OH (wolna) 3220-3480 - OH (związana) 1675 -C=N- (oksym) 1624-C=N- (pierścień pirydynowy) 1463, 1473 -C=C- (pierścień pirydyniowy) 961 – N-O
	68	11,01 (s, 1H, OH) 8,80 (d, 1H, H_{py}(2)); 8,53 (d, 1H, H_{py}(6)); 7,98 (d, 1H, H_{py}(4)); 7,39(t, 1H, H_{py}(5)); 3,36 (t, CH_2-Y); 2,73 (t, 2H, CH_2); 1,50 (q, 2H, CH_2); 1,40-1,10 (m, 20H, CH_2); 0,80 (m, 6H, CH_3) <u>1,70 (s, 3H, CH3(C=O)O-)</u>	3660 - OH (wolna) 3188-3333 - OH (związana) 1676 -C=N- (oksym) 1624-C=N- (pierścień pirydyniowy) 1473 -C=C- (pierścień pirydyniowy) 961 – N-O
	63	11,39 (s, 1H, OH) 8,79 (d, 1H, H_{py}(2)); 8,53 (d, 1H, H_{py}(6)); 7,97 (d, 1H, H_{py}(4)); 7,38 (t, 1H, H_{py}(5)); 3,39 (t, CH_2-Y); 2,71 (t, 2H, CH_2); 1,50 (q, 2H, CH_2); 1,40-1,10 (m, 20H, CH_2); 0,80 (m, 6H, CH_3)	3666 - OH (wolna) 3200, 3346 - OH (związana) <u>2059 cm^{-1} SCN</u> 1675 -C=N- (oksym) -C=N- (pierścień pirydyniowy) -C=C- (pierścień pirydyniowy) 961 – N-O

Badania były finansowane z projektu badawczego nr 32/DSPB/0700.

Literatura:

[1] R. Cibulka, F. Hampel, H. Kotoucova, J. Hazac, F. Liska (2000) *Quaternary pyridinium ketoximes - new efficient micellar hydrolytic catalysts*, Collect. Czech. Chem. Commun. 65, 227-242.

[2] J. Marek, P. Stodulka , J. Cabal , O. Soukup , M. Pohanka, J. Korabecny, K. Musilek, K. Kuca (2010) *Preparation of the pyridinium salts differing in the length of the n-alkyl substituent*, Molecules, 15, 1967-1972.

[3] A. Ibáñez, N. Mesquida, E.Alcalde, I. Dinarès (2012) *A simple halide-to-anion exchange method for heteroaromatic salts and ionic liquids*, Molecules, 2, 4007-4027.

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

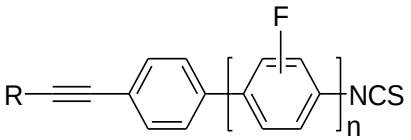
SYNTEZA LATERALNIE FLUOROWANYCH IZOTIOCYJANIANO OLIGOFENYLI

Marta Pytlarczyk*, Przemysław Kula

Zakład Chemii, Instytut Chemii, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
Wojskowa Akademia Techniczna, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
** e-mail: marta.pytlarczyk@wat.edu.pl*

Abstrakt: Ciekłe kryształy znajdują szerokie zastosowanie nie tylko w przemyśle displejowym, ale również w obszarach fotonicznych. Parametrem, który determinuje ich dalszy rozwój oraz coraz nowsze zastosowania w wielu obszarach jest dwójłomność(Δn) [1]. Parametr ten związany jest z maksymalną modulacją światła uzyskaną po przejściu danego promienia świetlnego w odpowiedniej geometrii przez odpowiednio zorientowaną warstwę materiału ciekłokrystalicznego. W przypadku prętopodobnych ciekłych kryształów (*rod-like Liquid Crystals*) zaprojektowanie cząsteczki z długim układem sprzężonych elektronów π może powodować zwiększoną wartością dwójłomności. Celem prowadzonych badań jest opracowanie nowych wysoce dwójłomnych związków ciekłokrystalicznych z rodziny izotiocyjanianów, które opierać będą się o lateralnie fluorowany rdzeń oligofenylowy z acetylenowym mostkiem C≡C, umieszczonym bezpośrednio przy oligofenylu. W pracy zostaną przedstawione dwa podejścia syntetyczne dla tego typu molekuł oraz pierwsze rezultaty syntezy.

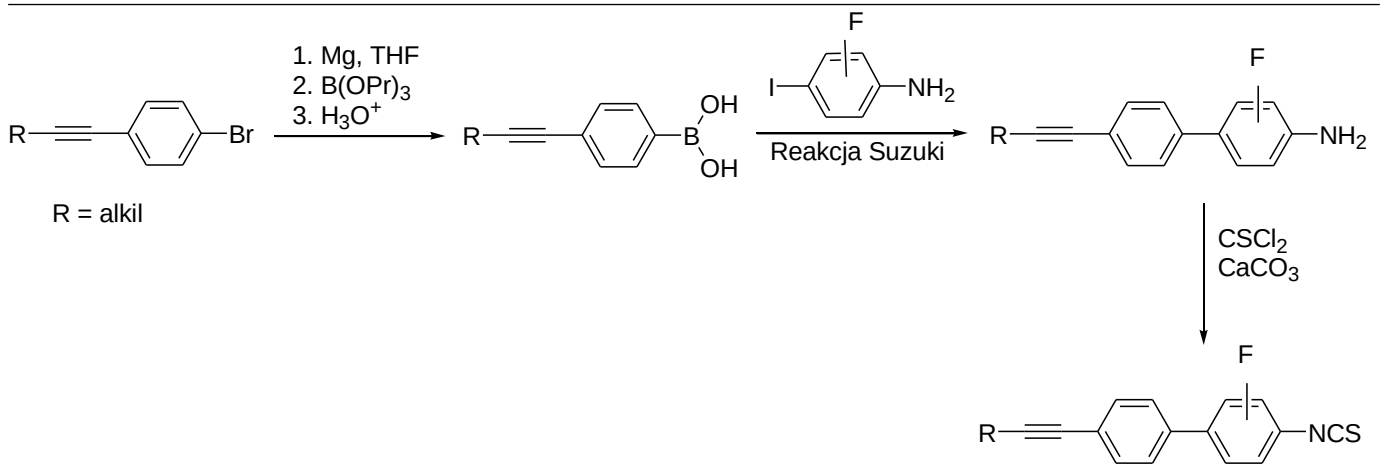
Do jednej z ważniejszych klas prętopodobnych związków ciekłokrystalicznych należą izotiocyjaniany [2]. Są to związki oparte z reguły o rdzeń oligofenylowy, gdzie czasami zamiast pierścienia benzenowego wprowadza się do rdzenia cząsteczki fragment cykloheksylowy, pirydynowy, pirymidynowy czy naftylowy. Często też pierścienie aromatyczne w rdzeniu nie są połączone ze sobą bezpośrednio, lecz rozdzielone pomiędzy sobą mostkami acetylenowymi (jak np. w tolanie czy fenylotolanie). Dodatkowo, do rdzenia molekularnego mogą być wprowadzane podstawniki boczne. Bardzo często podstawnikami bocznymi pierścieni aromatycznych są atomy fluoru [3,4]. Podstawienie może wpływać na stabilizację fazy smektycznej, a dodatkowo, obecność fluoru w cząsteczce ciekłego kryształu często znacząco wpływa na obniżanie temperatur topnienia i klarowania Wprowadzenie do cząsteczki samego już pierścienia benzenowego wnosi do wartości dwójłomności wartość ok. 0,09, natomiast sam mostek acetylenowy daje wkład rzędu 0,07. Dodatkowo, wprowadzenie grupy izotiocyjanianowej wnosi kolejne 0,07 do wartości dwójłomności. Poniżej przedstawiono ogólny wzór zaprojektowanych związków.



Rysunek 1. Ogólny wzór lateralnie fluorowanych izotiocyjanianów opartych o rdzeń oligofenylowy z mostkiem acetylenowym umieszczonym bezpośrednio przy oligofenylu.

Strategia syntezy izotiocyjaninanów opartych o lateralnie fluorowany rdzeń bifenylowy.

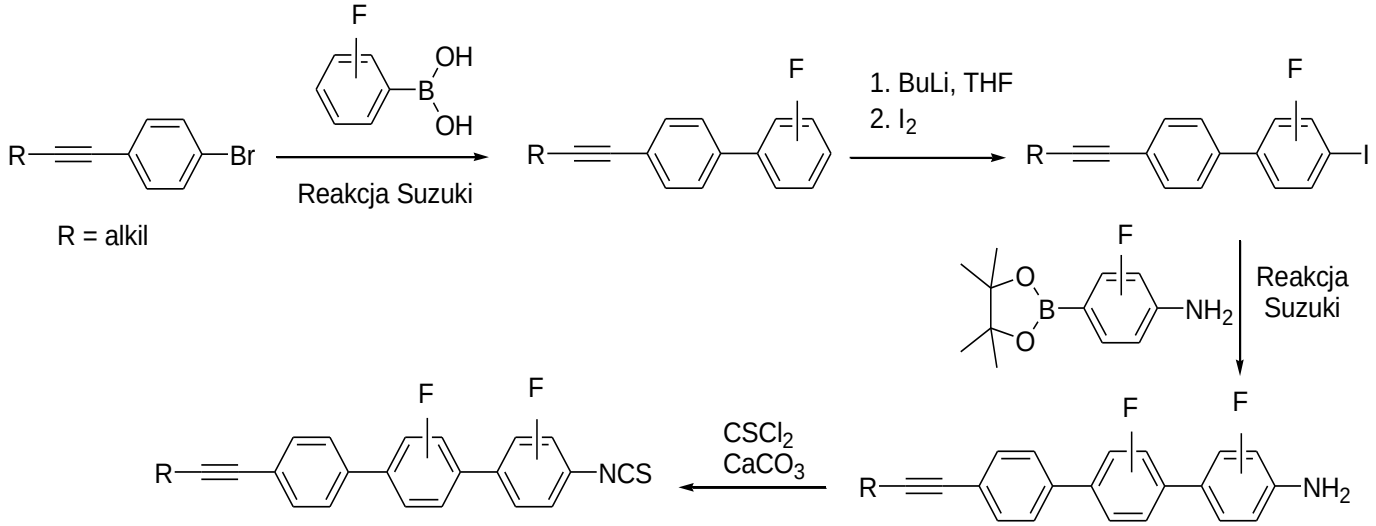
Proponowanym podejściem do syntezy izotiocyjanianów opartych o lateralnie fluorowany rdzeń bifenylowy jest w pierwszym etapie synteza kwasu alkiloaryloboronowego z mostkiem acetylenowym C≡C bezpośrednio przy pierścieniu aromatycznym. Tak otrzymany kwas boronowy w reakcji sprzęgania Suzuki – Miyaura z (fluoro)-4-jodoaniliną tworzy pochodną bifenylową aminy aromatycznej, która jest przekształcana bezpośrednio po otrzymaniu, bez wcześniejszego jej wydzielania w izotiocyjanian [5,6].



Rysunek 2. Ścieżka syntezy izotiocyjanianów opartych o lateralnie fluorowany rdzeń bifenylowy.

Strategia syntezy izotiocyjanianów opartych o lateralnie fluorowany rdzeń terfenylowy.

Proponowanym podejściem do otrzymywania izotiocyjanianów opartych o lateralnie fluorowany rdzeń terfenylowy jest w pierwszym etapie reakcja sprzęgania Suzuki-Miyaura kwasu (fluoro)fenyloboronowego z 1-bromo-4-(alkil-1-yn-1-ylo)-benzenem. Tak otrzymana bifenylowa pochodna poddana jodo-funkcjonalizowaniu tworzy w kolejnej reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura, tym razem z (fluoro)-4-(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)aniliną trójpierścieniową aminę pierwszorzędową.



Rysunek 3. Ścieżka syntezy izotiocyjanianów opartych o lateralnie fluorowany rdzeń terfenylowy.

W zależności miejsca podstawienia atomu fluoru w rdzeniu oligofenylowym, proponowane ścieżki syntezy mogą ulegać modyfikacjom. Do tej pory opracowano wydajną syntezę otrzymywania 1-bromo-4-(prop-1-yn-1-ylo)-benzenu oraz 1-bromo-4-(but-1-yn-1-ylo)-benzenu na drodze reakcji sprzęgania Sonogashira – Hagihara terminalnych acetylenów (1-pentynu oraz 1-heksynu) z 1-bromo-4-jodobenzenem. Tak otrzymana bromopochodna w reakcji z wiórami magnezowymi w pierwszym etapie utworzyła odczynnik Grignarda, a finalnie po hydrolizie oczekiwany kwas boronowy (Rys. 2.). Z kolei zgodnie z drugą ścieżką syntezy otrzymano jodopochodną bifenylową (3,5-difluoro-4-jodo-4'-(pent-1-yn-1-ylo)-1,1'-bifenyl) i przeprowadzono pierwsze próby jej sprzęgania z (4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)aniliną w reakcji Suzuki-Miyaura. Otrzymane wyniki tej reakcji są obiecujące a dalsze badania są skierowane na otrzymywanie fluorowanej w różnych pozycjach pochodnych (4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)aniliny [7,8].

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego Rozwój Młodych Naukowców RMN nr 08-685/2017.

Literatura:

[1] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, (1998) *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1 Fundamentals*, Wiley-VCH Verlag
[2] R. Dąbrowski, P. Kula, J. Herman (2013) *High birefringence Liquid Crystals*, Crystals 3:443-482
[3] G. W. Gray, M. Hird, D. Lacey, K. J. Toyne (1989) *The synthesis and transition temperatures of some 4,4''-dialkyl and 4,4''-alkoxyalkyl-1,1':4',1''therphenyls with 2,3- or 2',3'-difluorosubstituents and of their biphenyl analogues*, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions II 2041-2053
[4] M. Hird (2007) *Fluorinated liquid crystals – properties and applications*, Chemical Society Reviews 36:2070-2095.
[5] M. Hird, K. J. Toyne, J. W. Goodby, G. W. Gray, V. Minter, R. P. Tuffin, D. G. McDonnell (2004) *Synthesis, mesomorphic behaviour and optical anisotropy of some novel materials for nematic mixtures of high birefringence*, Journal of Materials Chemistry 14:1731-1743
[6] R. Dąbrowski, E. Żytyński (1982) *Mesomorphic properties of 4-n-pentylbiphenyl derivatives*, Molecular Crystals and Liquid Crystals 87:109–135
[7] F. Zhou, T. D. Driver (2014) *Efficient Synthesis of 3H-Indoles Enabled by the Lead-Mediated α-Arylation of β-Ketoesters or γ-Lactams Using Aryl Azides*, Organic Letters 16:2916-2919
[8] V. Bhalla, R. Tejpal, M. Kumar, R. K. Puri, R. K. Mahajan (2009) *Terphenyl based 'Turn On' fluorescent sensor for mercury*, Tetrahedron Letters 50:2649-2652

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

SYNTEZA ESTRÓW KWASÓW FENOLOWYCH - ANTYOKSYDANTÓW LIPOFILOWYCH

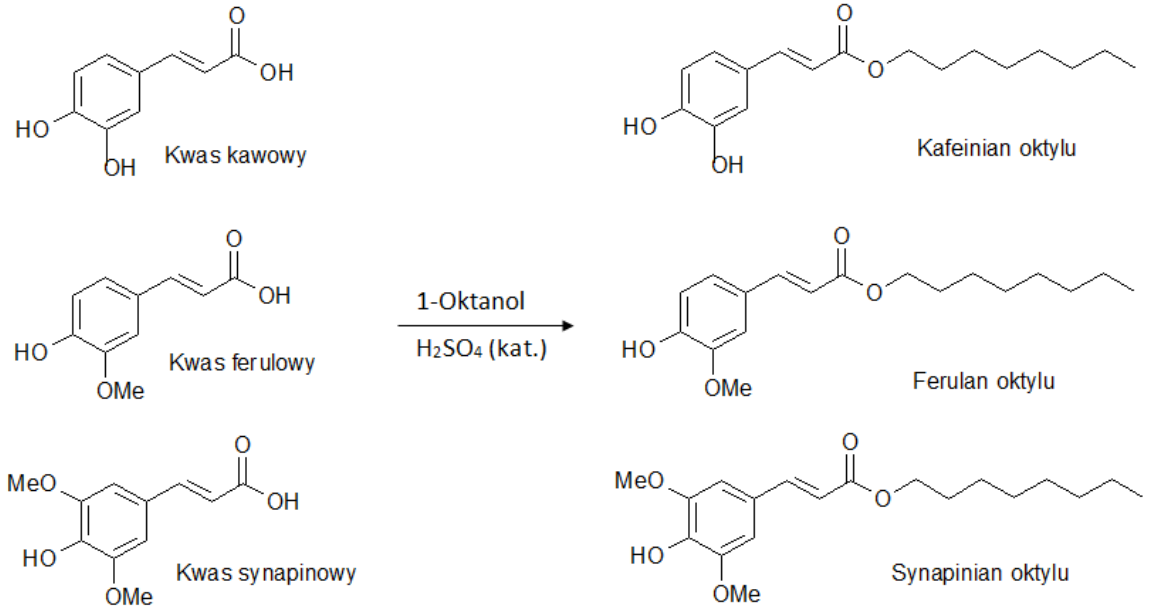
Dobrochna Rabiej[1]*, Marek Krzemiński[2], Aleksandra Szydłowska-Czerniak[1]

[1] Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu,
[2] Katedra Chemii Organicznej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu,
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
** e-mail: dobrochna.rabiej@gmail.com*

Abstrakt: Estry kwasów fenolowych są antyoksydantami o charakterze lipofilowym. Ich hydrofobowe właściwości umożliwiają zastosowanie w przemyśle tłuszczowym, w przeciwieństwie do naturalnych kwasów fenolowych, które są hydrofilowe. W niniejszej pracy opisano zmodyfikowaną procedurę syntezy: synapinianu, ferulanu i kafeinianu oktylu. Zsyntetyzowanymi estrami fortyfikowano olej rzepakowy w ilości 0,5% i oznaczono jego aktywność antyoksydacyjną metodami DPPH i FRAP. Najwyższą mocą przeciwutleniającą charakteryzował się kafeinian oktylu, a najniższą ferulan oktylu. Aplikacja do oleju funkcjonalizowanych przeciwutleniaczy polepszyła minimum 10-krotnie jego właściwości antyutleniające.

Kwasy hydroksycynamonowe tj.: synapinowy, ferulowy i kawowy oraz ich pochodne są naturalnymi antyoksydantami występującymi w nasionach rzepaku i ich produktach. Jednak hydrofilowe właściwości ograniczają zastosowanie naturalnych kwasów fenolowych w przemyśle tłuszczowym. W celu zmiany charakteru hydrofilowego na lipofilowy wykorzystuje się m.in. estryfikację grupy karboksylowej kwasu fenolowego z alkoholem alifatycznym. Proces ten pozwala na zachowanie funkcjonalnych właściwości kwasu m.in. takich jak zdolności antyutleniające, równocześnie zwiększając rozpuszczalność w tłuszczach [1].

Znanych jest wiele metod estryfikacji kwasów fenolowych: chemiczne, enzymatyczne, wspomagane ultradźwiękami czy promieniowaniem mikrofalowym. Przy czym wybierając odpowiednie warunki syntezy należy pamiętać o podatności kwasów fenolowych na procesy oksydacyjne i ich wrażliwość na wysoką temperaturę [2].



Rysunek 1. Synteza kafeinianu, ferulanu i synapinianu oktylu.

Zsyntetyzowano: synapinian, ferulan i kafeinian oktylu za pomocą zmodyfikowanej estryfikacji Fischera (Rys. 1.). Do syntezy wykorzystano odpowiedni kwas fenolowy i oktan-1-ol w nadmiarze, natomiast jako katalizatora użyto kwasu siarkowego. Podczas syntezy opracowanej w naszym zespole badawczym udało się uniknąć wad opisanych m.in. przez Li i współpracowników występujących podczas estryfikacji chemicznej, tj.: prowadzenie reakcji syntezy w temperaturze wrzenia, długi czas reakcji (ok. 24 h), niska wydajność, czy użycie rozpuszczalników organicznych w przypadku zastosowania alkoholi średnio-łańcuchowych [2,3]. Obecność uzyskanych estrów potwierdzono metodami spektroskopowymi: IR-ATR, ^{1}H i ^{13}C NMR.

Właściwości antyutleniające nowych hydrofobowych przeciwutleniaczy oraz oleju po ich dodaniu oznaczono zmodyfikowanymi metodami spektrofotometrycznymi: DPPH (1,1-*difenylo*-2-pikrylohydrazyl) i FRAP, (ferric ion reducing antioxidant parameter). Fortfikowano rafinowany olej rzepakowy 0,5% synapinianem, ferulanem i kafeinianem oktylu. W tym celu przygotowano ekstrakty metanolowe olejów rzepakowych przed i po dodaniu nowych antyoksydantów. Olej niewzbogacony żadnym z zsyntetyzowanych estrów charakteryzował się znacznie niższą aktywnością przeciwutleniającą (DPPH = 3058 µmol TE/kg, FRAP = 2271 µmol TE/kg) w porównaniu z olejami fortyfikowanymi. Najwyższą aktywność antyutleniającą wykazał olej wzbogacony kafeinianem oktylu (DPPH = 81119 µmol TE/kg, FRAP = 33577 µmol TE/kg). Fakt ten wynika z budowy chemicznej zsyntetyzowanego związku posiadającego trzy grupy hydrofilowe (-OH) w pierścieniu aromatycznym, co wskazuje na jego największą moc przeciwutleniającą. Nieco słabszymi właściwościami antyoksydacyjnymi cechował się olej po dodaniu synapinianu oktylu (DPPH = 37944 µmol TE/kg, FRAP = 10069 µmol TE/kg), ze względu na obecność dwóch grup metoksylowych i jednej hydroksylowej. Natomiast najniższą moc przeciwutleniającą posiadał olej fortyfikowany ferulanem oktylu (DPPH = 37123 µmol TE/kg, FRAP = 5575 µmol TE/kg). Obecność tylko jednej grupy hydroksylowej i jednej metoksylowej, spowodowała spadek aktywności przeciwutleniającej [4].

Literatura:

[1] J. C. J. M. D. S. Menezes, S. P. Kamat, J. A. S. Cavaleiro, A. Gaspar, J. Garrido, F. Borges (2011) *Synthesis and antioxidant activity of long chain alkyl hydroxycinnamates*, European Journal of Medicinal Chemistry 46(2):773-777

[2] N.-G. Li, Z.-H. Shi, Y.-P. Tang, B.-Q. Li, J.-A. Duan (2009) *Highly efficient esterification of ferulic acid under microwave irradiation.* Molecules 14:2118-2126

[3] Z. Yang, Z. Guo, X. Xu (2012) *Enzymatic lipophilisation of phenolic acids through esterification with fatty alcohols in organic solvents*. Food Chemistry 132:1311-1315

[4] A. Szydłowska-Czerniak, D. Rabiej, M. Krzemiński (2017) *Synthesis of novel octyl sinapate to enhance antioxidant capacity of rapeseed-linseed oil mixture*, Journal of the Science of Food and Agriculture doi:10.1002/jsfa.8637

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

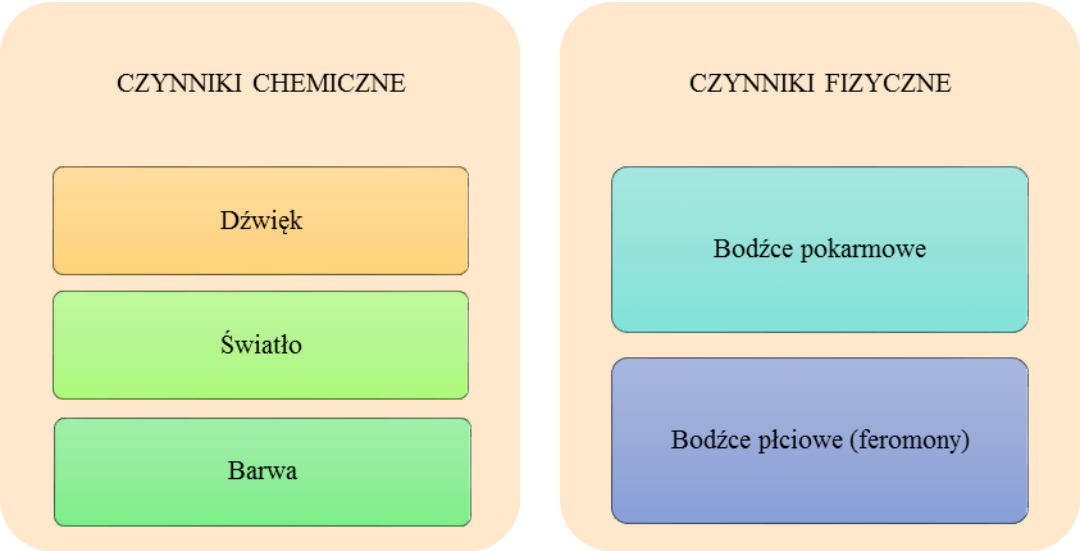
DETERENTY POKARMOWE Z ANIONEM SULFONIOWYM I SULFOKSONIOWYM

Joanna Ratajczak[1], Damian Kaczmarek[1*], Anna Turguła[1], Tomasz Rzemieniecki[1], Michał Niemczak[1], Tomasz Klejdysz[2]

[1] *Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska*
[2] *Instytut Ochrony Roślin – Instytut Badawczy w Poznaniu*
* *e-mail: damian.rom.kaczmarek@doctorate.put.poznan.pl*

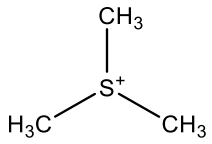
Abstrakt: W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie ochroną środowiska. W tym celu zaczęto szukać rozwiązania zastąpienia pestycydów, środkami mniej szkodliwymi dla środowiska. Powstały między innymi deterenty pokarmowe – substancje oddziałujące na zmysły owadów. Również poszukuje się zamienników dla atraktantów – substancji zwabiających owady. Badania nad trzeciorzędowymi solami sulfoniowymi z anionami acesulfamu, sacharynianu i cyklaminianu dały bardzo zaskakujące wyniki.

W dzisiejszych czasach w celu ochrony roślin masowo stosuje się pestycydy, które niekorzystnie wpływają na środowisko, owady pożyteczne oraz inne zwierzęta, czy nawet ludzi. W celu przywrócenia równowagi ekologicznej powstały nowoczesne, bezpieczne związki, jakimi są antyfidanty. Są to związki działające na narządy smaku owadów – powodują zaprzestanie żerowania owada, czego efektem jest śmierć głodowa. Ich cechą charakterystyczną jest selektywność działania – oznacza to, że możliwe jest stworzenie takich deterentów pokarmowych, które będą nieaktywne wobec owadów pożytecznych. Ponadto antyfidanty jako związki proekologiczne powinny być substancjami nietoksycznymi dla ludzi oraz zwierząt. [1,2] Rośliny produkują substancje, które mają je chronić przed szkodnikami, grzybami lub chwastami. Pozyskiwanie tych substancji z roślin poprzez ekstrakcje jest niekorzystne ekonomicznie, dlatego poszukuje się ich syntetyczne zamienniki. [3] Atraktanty (Rys. 1.) są to natomiast środki wabiące owady, używane przede wszystkim w ochronie roślin oraz podczas magazynowania zebranych plonów.

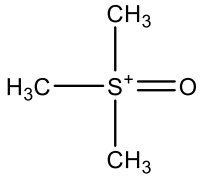


Rysunek 1. Podział atraktantów [4]

Trzeciorzędowe sole sulfoniowe to związki składające się z kationu, jakim jest dodatnio naładowany atom siarki oraz anionu [5]. Niektóre sole sulfoniowe są dobrymi środkami powierzchniowo czynnymi, a dzięki niskiej cenie, stają się coraz bardziej interesujące dla badaczy.
W toku badań opracowano metodę syntezy nowych sześciu związków:

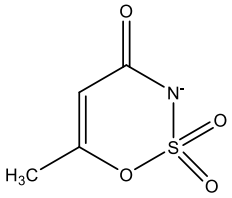


I

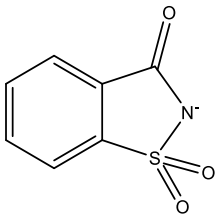


II

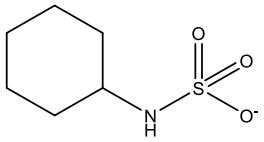
Kationy



I



II



III

Rysunek 2. Kationy: I-trimetylosulfoniowym i II-trimetylooksosulfoniowym.oraz aniony: I-acesulfamu, II-sacharynianu, III-cyklaminianu

W niniejszej prezentacji skupiono się na syntezie nowych soli sulfoniowych z anionami acesulfamu, sacharynianu i cyklaminianu. Strukturę otrzymanych związków potwierdzono przy pomocy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Z otrzymanych wyników temperatury, można stwierdzić, że syntezowane związki są trzeciorzędowymi solami sulfoniowymi. Ich temperatura topnienia przekracza 200°C. Zbadano również rozpuszczalność w wodzie i popularnych rozpuszczalnikach organicznych. W celu określenia potencjału aplikacyjnego zbadano substancje pod kątem wykorzystania, jako atraktanty i deterenty pokarmowe.

Literatura:

[1] B. Łęgosz, A. Biedziak, T. Klejdysz, J. Pernak (2016) European Journal of Chemistry 7, 217-224
[2] J. Pernak, T. Rzemieniecki, K. Materna (2016) *O cieczach jonowych „w pigułce" (historia, właściwości i rozwój)* Chemik 70:471-480
[3] E. Paruch (2001) *Naturalne i syntetyczne antyfidanty owadów, część I*, Wiadomości chemiczne 55(1-2):98
[4] Encyklopedia PWN (9.10.2017)
[5] M. Duszyńska, *Związki siarkoorganiczne*, Labro Technologie, Laboratoria.net (9.10.2017)

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

ZASTOSOWANIE CIECZY JONOWYCH DO WSTĘPNEJ OBRÓBKI ŚRUTY RZEPAKOWEJ

Barbara Roman*, Joanna Pietrzyk, Ewa Janus

Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
** e-mail: roman.barbara@zut.edu.pl*

Abstrakt: Badania dotyczą określenia wpływu wstępnej obróbki śruty rzepakowej cieczami jonowymi na zawartość w niej włókna surowego, włókna kwaśno-detergentowego i obojętno-detergentowego, frakcji ligniny nierozpuszczalnej w kwasach, celulozy i hemicelulozy.

Zwiększająca się produkcja rzepaku w Polsce związana jest ze wzrostem zapotrzebowania energetycznego [1]. Wiąże się to również ze zwiększeniem udziału energii pozyskiwanej ze źródeł odnawialnych wymaganych przez Unię Europejską Dyrektywą 2009/28/WE [2]. Z nasion rzepaku wytwarzany jest olej rzepakowy, który następnie używany jest nie tylko do celów spożywczych, ale również przemysłowych (np. produkcja biodiesla). Produktami ubocznymi podczas produkcji oleju rzepakowego są makuchy (powstające podczas mechanicznego tłoczenia) oraz śruta rzepakowa (otrzymywana po ekstrakcji) [1,3]. Z 1 tony nasion rzepaku otrzymuje się 650 kg makuchów lub 580 kg śruty [3]. Makuchy i śruta rzepakowa wykorzystywane są jako składniki pasz dla zwierząt z uwagi na zawartość cennych aminokwasów w ich białkach. Jednak relatywnie wyższa, w porównaniu do np. śruty sojowej, ilość włókna w śrucie rzepakowej i związanego z nim nieprzyswajalnego białka wpływa na stosunkowo niską wartość pokarmową śruty rzepakowej i ogranicza jej paszowe zastosowanie [5]. Poszukiwane są zatem technologie umożliwiające przetworzenie odpadowej biomasy rzepakowej w procesach biorafineryjnych, biotransformacji i biokonwersji na użyteczne biochemikalia, np. cukry proste, bioetanol, aminokwasy, aromatyczne składowe ligniny i inne [3]. Obecność włókna, czyli lignocelulozy stanowi przede wszystkim ograniczenie możliwości bezpośredniego przetwarzania biomasy w bioprocesach, tj. z udziałem enzymów. Ograniczenia te wynikają ze złożonej budowy surowców lignocelulozowych. Zwarta i wysoce uporządkowana struktura trzech typów biopolimerów (celulozy, hemicelulozy i ligniny) wymaga zastosowania różnych metod obróbki fizycznej, chemicznej lub biologicznej, aby zwiększyć dostępność tych składników dla enzymów [4].

Jedną z innowacyjnych metod stosowanych do obróbki różnego rodzaju biomasy są ciecze jonowe. Ciecze jonowe są to sole organiczne, zbudowane z kationów i anionów, będące cieczami w temperaturze poniżej 100°C [9]. Zyskują coraz większą uwagę ze względu na niezwykłe właściwości fizykochemiczne, takie jak niska prężność par, niepalność, wysoka stabilność termiczna, chemiczna i elektrochemiczna, które mogą być odpowiednio dostosowywane przez zmianę kationu lub anionu. Stosowane są jako elektrolity, środki powierzchniowo czynne, katalizatory i rozpuszczalniki do syntezy organicznej, katalizy i ekstrakcji [6]. Większość prowadzonych badań dotyczących rozpuszczania materiałów lignocelulozowych przedstawia najlepsze rezultaty dla cieczy jonowych na bazie kationu imidazoliowego, np. chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, octan 1-allilo-3-metyloimidazoliowy, wodorosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, tetrafluoroboran 1-butylo-2,3-dimetylo-imidazoliowy. Dobre efekty otrzymywano stosując kationy pirydyniowe (chlorek 1-etylo-pirydyniowy), pirolidyniowe (heksafluorofosforan 1-butylo-l-metylopirolidyniowy), guanidyniowe (propionian tetrametyloguanidyniowy) czy amoniowe (mrówczan tetrabutyloamoniowy). Odpowiednio dobierając

ciecz jonową możliwe jest rozpuszczenie różnych składników biomasy lignocelulozowej, np. rozpuszczenie tylko celulozy lub ligniny, czy zmiana stopnia krystaliczności celulozy [4].

Wśród dużej liczby dotychczas scharakteryzowanych cieczy jonowych wykazano, że te składające się z kationów imidazoliowych lub pirydyniowych, zawierające anion halogenkowy są wysoce toksyczne dla środowiska wodnego oraz słabo biodegradowalne [8]. W trosce o środowisko dąży się do tworzenia związków organicznych pochodzących z materiałów odnawialnych, do których zaliczana jest między innymi cholina i aminokwasy. Cholina, inaczej witamina B_4, jest niezbędnym mikroelementem dla prawidłowego funkcjonowania wszystkich komórek. Odpowiada za regulację biosyntezy i hydrolizy w komórkach oraz integracji błon komórkowych, transportu przez błony i neurotransmisji. Wchodzi w skład większości białek przez co jest nietoksyczna oraz łatwo ulega biodegradacji. Aminokwasy to organiczne związki chemiczne, które są podstawowymi składnikami budulcowymi białek. Ciecze jonowe bazujące na kationie choliny ((2-hydroksyetylo)trimetyloamoniowym)) i anionie aminokwasowym wykazują bardzo dobrą podatność na biodegradację, niską toksyczność, wysoką bioaktywność oraz możliwość recyklingu, dlatego uważane są za ekologiczne i spełniają zasady zielonej chemii [7,8]. Przykładami znanych związków wykazujących zdolności rozpuszczania biomasy lignocelulozowej są argininian choliny, glicynian choliny, lizynian choliny, alaninian choliny, czy asparginian dicholiniowy [10,11].

Badano wpływ wstępnej obróbki śruty rzepakowej roztworami chlorku choliny, cieczami jonowymi z kationem cholinowym oraz rozpuszczalnikami głęboko eutektycznymi na bazie chlorku choliny, gliceryny i kwasu octowego na zawartość włókna surowego, kwaśno-detergentowego i obojętno-detergentowego - po obróbce pochodnymi choliny. Oznaczenia wykonano według obowiązujących norm EN ISO 16472:2006, EN ISO 13906:2008, EN ISO 6865:2000, EN ISO 712:2009. Przeprowadzono także analizę termograwimetryczną pozostałości po obróbce wstępnej śruty.

Literatura:

[1] S. Kalembasa, E. Adammiak (2010) *Określenie składu chemicznego makuchu rzepakowego*, Acta Agrophysica 15(2):323-332

[2] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych

[3] H. Pińkowska, P. Wolak (2009) *Badanie składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej jako surowca do przetworzenia w warunkach hydrotermalnych na użyteczne bioprodukty chemiczne. Część 1. Klasyczne metody analizy składu*, w: E. Kociołek-Balawejder, *Nauki inżynierskie i technologie*, WUE, Wrocław 57(1):184-195

[4] A. Brandt, J. Gräsvik, J. Hallett, T. Welton (2013) *Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids*, Green Chemistry 15(3):550-583

[5] M. Nogala-Kałucka, M. Gogolewski, M. Jaworek, A. Siger, A. Szulczewska (2002) *Oznaczanie niektórych składników jako wyróżników jakości nasion rzepaku produkowanych w różnych regionach Polski*, Rośliny oleiste 23:447-459

[6] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno (2005) *Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids*, Journal of American Chemical Society 127:2398-2399

[7] Q. Liu, X. Hou, N. Li, M. Zong (2017) *Ionic liquids from renewable biomaterials: synthesis, characterization and application in the pretreatment of biomass*, Green Chemistry 14(2):304-307

[8] D. Tao, Z. Cheng, F. Chen, Z. Li, N. Hu, X. Chen (2013) *Synthesis and thermophysical properties of biocompatible cholinum-based amino acid ionic liquids*, Journal of Chemical & Engineering Data 58:1542-1548

[9] P. Wasserscheid, W. Keim (2000) *Ionic liquids - new ''solutions'' for transition metal catalysis*, Angewandte Chemie International Edition 39:3772-3789

[10] Y. An, M. Zong, H. Wu, N. Li (2015) *Pretreatment of lignocellulosic biomass with renewable cholinium ionic liquids: biomass fractionation, enzymatic digestion and ionic liquid reuse*, Bioresource Technology 192:65-171

[11] H. Hou, J. Xu, N. Li, M. Zong (2015) *Effect of anion structures on cholinium ionic liquids pretreatment of rice straw and the subsequent enzymatic hydrolysis*, Biotechnology and Bioengineering 112(1):65-73

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

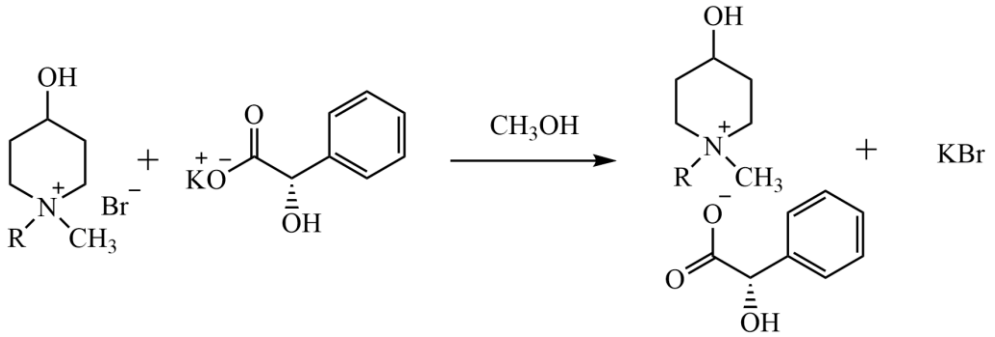
SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI CIECZY JONOWYCH Z ANIONEM (*S*)-MIGDALANOWYM I KATIONEM HETEROCYKLICZNYM

Karolina Rybak, Agnieszka Biedziak, Michał Niemczak, Daria Czuryszkiewicz, Damian Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki*

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: tomasz.m.rzemieniecki@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: W toku badań otrzymano ciecze jonowe z anionem (*S*)-migdalanowym oraz kationem heterocyklicznym, zbadano również podstawowe właściwości otrzymanych związków. Zarówno analiza parametrów fizykochemicznych, jak i charakterystyka uzyskanych widm NMR pozwala na stwierdzenie, iż otrzymane zostały nowe sole o potencjalnej aktywności biologicznej. Migdalany oprócz swojego szerokiego zastosowania w kosmetyce sprawdzają się także jako środki o silnym działaniu bakteriobójczym. Jest to związane z obecnością w ich budowie kationu amfifilowego oraz anionu antyseptycznego.

Ciecze jonowe charakteryzuje się jako związki o budowie jonowej, których temperatura topnienia jest nie większa niż 100 °C, co najczęściej jest spowodowane silnie asymetryczną strukturą jednego z jonów. Sole o szczególnie niskiej temperaturze topnienia, mniejszej niż 25 °C, określa się mianem niskotemperaturowych cieczy jonowych. Wśród podstawowych własności cieczy jonowych należą: zdolność do rozpuszczania substancji organicznych i nieorganicznych, stabilność termiczna, a w przypadku związków amfifilowych również właściwości antyseptyczne, tj. zdolność do niszczenia bakterii, grzybów i wirusów chorobotwórczych. Ze względu na niską prężność par, skutkującą obniżeniem szkodliwości wobec środowiska naturalnego, ciecze jonowe określa się jako „zielone rozpuszczalniki". Właściwościami tych związków można sterować i dostosowywać je do potrzeb – możliwa jest zmiana np. hydrofobowości, lepkości lub gęstości w zależności od jonów z jakich składa się otrzymana sól [1]. Możliwe jest również projektowanie nowych cieczy jonowych ze względu na ich aktywność biologiczną [2]. Sole te syntezuje się m.in. w celu uzyskania środków o silnym działaniu antybakteryjnym, co zapewnia im amfifilowy kation oraz antyseptyczny anion [3]. Zainteresowanie budzą w szczególności sole zawierające anion naturalny, w tym m.in. mleczany bądź migdalany [4].



Rysuenk 1. Ogólne równanie reakcji syntezy (S)-migdalanu z bromku 1-alkilo-1-metylo-4-piperydynoliowego oraz soli kwasu (S)-migdałowego

Podczas badań zsyntezowany został szereg homologiczny (*S*)-migdalanów z kationem 1-alkilo-1-metylo-4-piperydynoliowym o nadmiarze enancjomeryczym przekraczającym 99%. Celem przeprowadzenia reakcji wymiany anionu w kolbie umieszczono stechiometryczne ilości bromku 1-alkilo-1-metylo-4-piperydynoliowego oraz soli potasowej kwasu (*S*)-migdałowego. Reakcję prowadzono w metanolu w czasie 20 minut, utrzymując stałą temperaturę reakcji równą 20 °C.

Tabela 5. Wydajność reakcji oraz postać związku w temperaturze 25 °C w zależności od długości łańcucha alkilowego

Ilość atomów węgla w łańcuchu alkilowym	Wydajność reakcji [%]	Postać w 25 °C
2	96	ciało stałe
4	92	ciecz
6	96	ciecz
8	89	ciecz
10	90	ciecz
12	88	ciecz o wysokiej lepkości
14	92	ciecz o wysokiej lepkości
16	87	ciecz o wysokiej lepkości

Po oczyszczeniu mieszaniny poreakcyjnej z produktu ubocznego oraz usunięciu rozpuszczalników uzyskano szereg homologiczny (*S*)-migdalanów 1-alkilo-1-metylo-4-piperydynoliowych z wydajnością przekraczającą 96%. Otrzymano związki o temperaturze topnienia nieprzekraczającej 100 °C, natomiast pochodne zawierające podstawnik alkilowy dłuższy niż etylowy występowały w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej, co pozwala je zaliczyć do niskotemperaturowych cieczy jonowych. Zsyntezowane sole ciekłe w temperaturze 25 °C wykazują dużą lepkość, co jest spowodowane obecnością silnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

Tabela 6. Wyniki analizy rozpuszczalności wybranych cieczy jonowych

Ilość atomów węgla w łańcuchu alkilowym	woda	metanol	DMSO	acetonitryl	aceton	izopropanol	octan etylu	chloroform	toluen	heksan
2	+	+	+	-	-	+/-	-	-	-	-
8	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-
10	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-
16	+	+	+/-	-	-	+	-	+	-	-

Grupa hydroksylowa zawarta w kationie wpływa na zwiększenie hydrofilowości soli, co zostało potwierdzone podczas analizy rozpuszczalności. Otrzymane ciecze jonowe charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach protonowych oraz DMSO, natomiast obserwuje się różnorodne wyniki analizy z pozostałymi rozpuszczalnikami polarnymi aprotonowymi w zależności od ilości atomów węgla w łańcuchu alkilowym. Związki o najkrótszych i najdłuższych podstawnikach alkilowych odznaczają się najniższą rozpuszczalnością w acetonie oraz acetonitrylu, w przeciwieństwie do soli o podstawnikach średniej długości (4 – 12 atomów węgla). Powinowactwo soli wobec rozpuszczalników słabo polarnych i apolarnych (takich jak heksan czy toluen) jest znikome, co skutkuje bardzo niską rozpuszczalnością wszystkich otrzymanych soli w tego typu układach.

Literatura:

[1] M. Freemantle (1998) *Designer solvents*, Chemical Engineering News 76(13):32-37
[2] W. Hough, M. Smiglak, H. Rodríguez, R. P. Swatloski, S. K. Spear, D. T. Daly, J. Pernak, J. Grisel, R. D. Carliss, M. D. Soutullo, J. H. Davis, R. D. Rogers (2007) *The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients*, New Journal of Chemistry 31(8):1429-1436
[3] J. Pernak, K. Sobaszkiewicz, I. Mirska (2003) *Anti-microbial activities of ionic liquids*, Green Chemistry 5(1):52-56
[4] J. Cybulski, A. Wiśniewska, A. Kulig-Adamiak, Z. Dąbrowski, T. Praczyk, A. Michalczyk, F. Walkiewicz, K. Materna, J. Pernak (2011) *Mandelate and prolinate ionic liquids: synthesis, characterization, catalytic and biological activity*, Tetrahedron Letters 52:1325-1328

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

FUNKCJONALIZOWANIE 2H-TIAZOLO[3,2-α]PIRYDYN-5-(3*H*)-ONÓW, ALTERNATYWNA ŚCIEŻKA SYNTEZY NOWYCH PILICYDÓW

Małgorzata Ryczkowska*, Sławomir Makowiec

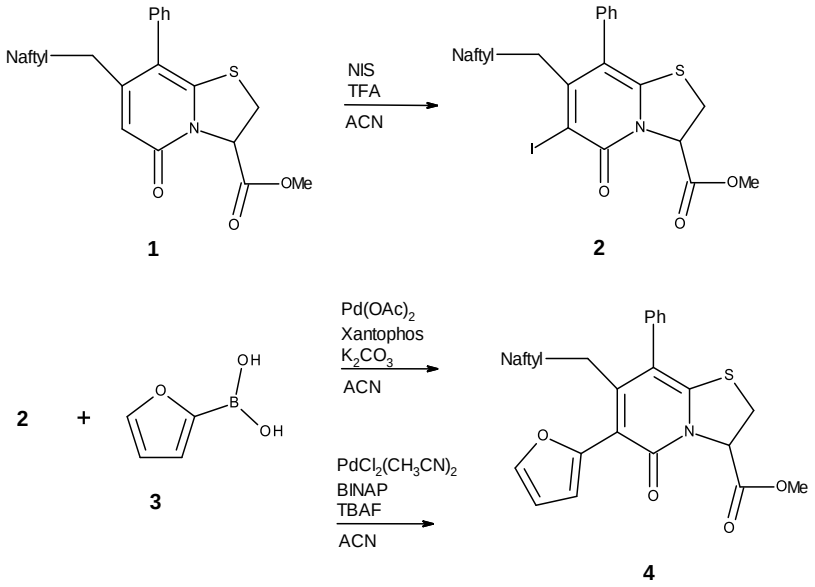
Katedra Chemii Organicznej, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 8 –233 Gdańsk
** e-mail: malgorzata.ryczkowska91@gmail.com*

Abstrakt: Pochodne tiazolopirydonów zwane pilicydami wykazują aktywność bakteriostatyczną wobec uropatogennych szczepów *Escherichia coli.* Struktury te wymagają jednak modyfikacji prowadzących m.in. do poprawy ich rozpuszczalności w wodzie. Przeprowadzone badania miały na celu opracowanie ścieżki syntezy umożliwiającej modyfikację rdzenia pilicydu w pozycji 6. Regioselektywna reakcja halogenowania i następnie sprzęganie pochodnej tiazolopirydonu z kwasem 2-furanyloboronowym umożliwiły otrzymanie pożądanej 6-furanylopochodnej.

Uropatogenne szczepy *Escherichia coli* są przyczyną blisko 80% przypadków zakażeń dróg moczowych (*ang. UTI- Urinary tract infection*). Ponadto, aż 30% odmiedniczkowego zapalenia nerek występującego u ciężarnych kobiet jest spowodowane przez szczepy *E.coli* Dr+ [1]. Szerząca się lekooporność bakterii i trudności w leczeniu UTI wymusiły na środowiskach naukowych poszukiwania nowych związków chemicznych pełniących rolę chemoterapeutyków.

Na Uniwersytecie w Umeå opracowano nową grupę antybiotyków przeciwdrobnoustrojowych, których celem molekularnym stał się mechanizm biogenezy adhezyn typu „chaperone/usher" [2]. Na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej wykazano aktywność biologiczną wybranych struktur pilicydów wobec szczepów *E.coli* Dr+ [3]. Badania te zwracały jednak uwagę na konieczność poprawienia rozpuszczalności tych pochodnych w roztworach wodnych.

W badaniach własnych swą uwagę skupiono na poszukiwaniu ścieżki syntezy umożliwiającej modyfikację struktury pilicydu w pozycji 6. W tym celu wykorzystano regioselektywną reakcję halogenacji [4]. W prezentowanych wynikach, pilicyd (**1**) poddano jodowaniu z zastosowaniem *N*-jodosukcynoimidu w obecności kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono w 80°C przez 15 h. W konsekwencji otrzymano selektywnie jodowany związek (**2**). Pożądaną pochodną otrzymano na drodze reakcji cross-coupling typu Suzuki związku (**2**) z kwasem 2-furanyloboronowym (**3**). Reakcje sprzęgania przeprowadzono z użyciem katalizatorów palladowych w obecności ligandów fosfinowych oraz zasad. Obie reakcje prowadzono w atmosferze argonu w acetonitrylu (90°C, 12 h). W wyniku reakcji Suzuki otrzymano furanylopochodną (**4**) z wydajnością 40%, więc trwają badania nad optymalizacją i rozwojem tej metody modyfikacji.



Rysunek 1. Synteza pochodnej 6-furanylotiazolopirydonu

Literatura:

[1] S. J. Chmielewska, K. Fiedoruk, T. Daniluk, M. Ściepuk, D. Kaczmarzyk, K. Leszczyńska (2016) *Znaczenie uropatogennych szczepów Escherichia coli (UPEC) w etiopatogenezie zakażeń układu moczowego,* Postępy Mikrobiologii 55(1):48-53

[2] N. Pemberton (2007) *Synthesis and functionalization of ring-fused 2-pyridones. Targeting pili formation in E. coli*, Wydział Chemiczny, Uniwersytet w Umeå, Szwecja

[3] R. Piątek, B. Zalewska-Piątek, K. Dzierzbicka, S. Makowiec, J. Pilipczuk, K. Szemiako, A. Cyranka-Czaja, M. Wojciechowski (2013) *Pilicides inhibit the FGL chaperone/usher assisted biogenesis of the Dr fimbrial polyadhesin from uropathogenic Escherichia coli,* BMC Microbiology 13:131

[4] C. Bengtsson, F. Almqvist (2010) *Regioselective halogenations and subsequent Suzuki-Miyaura coupling onto bicyclic 2-pyridones*, The Journal of Organic Chemistry 75(3):972-975

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

EKSTRAKCJA PLATYNOWCÓW Z KWAŚNYCH ROZTWORÓW PO ŁUGOWANIU ZUŻYTEGO KATALIZATORA SAMOCHODOWEGO

Martyna Rzelewska*, Małgorzata Janiszewska, Magdalena Regel-Rosocka

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: martyna.rzelewska@put.poznan.pl*

Abstrakt: W badaniach wykorzystano zużyty katalizator samochodowy. Ługowanie jonów metali z rozdrobnionego katalizatora prowadzono przez 3 dni. Następnie podjęto próbę selektywnego wydzielania platynowców z roztworu po ługowaniu za pomocą chlorku triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego jako ekstrahenta.

Naturalne zasoby platynowców (PGM - *Platinum Group Metals*) na świecie są coraz bardziej ubogie, co skłania do poszukiwania skutecznych metod recyklingu PGM z surowców wtórnych (w tym odpadów). Zużyte katalizatory samochodowe to doskonałe wtórne źródło platynowców [1]. Około 98% samochodów obecnie produkowanych i sprzedawanych jest wyposażonych w katalizatory zawierające platynowce. Z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia, bardziej opłacalne jest pozyskiwanie platynowców z odpadów, niż ich wydobycie z coraz bardziej ubogich złóż naturalnych [2].

Na skalę przemysłową PGM są pozyskiwane technikami pirometalurgicznymi, jednakże techniki te są energochłonne i kosztowne, przez co wypierane na korzyść technik hydrometalurgicznych [3]. Hydrometalurgia w przeciwieństwie do pirometalurgii nie wymaga dużych nakładów energetycznych. Procesy (ługowanie, ekstrakcja) prowadzone są zazwyczaj w temperaturach poniżej 100°C, w roztworach wodnych. Hydrometalurgia stała się popularna także ze względu na możliwość odzysku składników z roztworów bardzo rozcieńczonych. Ideą stosowania technik hydrometalurgicznych jest pełne wykorzystanie surowca, czyli pozyskanie nie tylko pożądanego produktu, ale także produktów pobocznych [4].

Celem badań jest wyługowanie platynowców (Pt(IV), Pd(II), Rh(III)) ze zużytego katalizatora samochodowego, a następnie ekstrakcja jonów PGM z roztworu po ługowaniu.

Przed przystąpieniem do badań katalizator rozdrobniono w moździerzu i przesiano przez sita. Do badań odważono około 4 g sproszkowanego katalizatora o średnicy cząstek poniżej 63 μm (rys. 1.). Około 0,5 g próbki katalizatora umieszczono w trójszyjnej kolbie okrągłodennej, a następnie dodano 40 cm^3 roztworu ługującego – wody królewskiej.

Ekstrakcję dwustopniową prowadzono w rozdzielaczach o objętości 50 cm^3. Pobierano 10 cm^3 fazy wodnej oraz 5 cm^3 fazy organicznej (stosunek W/O = 2), fazy umieszczano w rozdzielaczach i wytrząsano mechanicznie za pomocą wytrząsarki przez 30 minut w temperaturze otoczenia równej 22±2 °C. Następnie pozostawiano obie fazy do rozdzielenia. Fazę wodną (dolną) oddzielano od fazy organicznej i mierzono objętości obu faz. Fazę wodną przed ekstrakcją i po niej rozcieńczano dziesięciokrotnie wodą dejonizowaną i oznaczano zawartość jonów metali za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Rafinat po pierwszym stopniu ekstrakcji poddawano ponownie ekstrakcji świeżym roztworem ekstrahenta: chlorku triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego (Cyphos IL 101).

Ługowanie rozdrobnionego, zużytego katalizatora samochodowego wodą królewską prowadzono w temperaturze 70 °C przez 3 dni. Po zakończeniu procesu roztwór przesączano w celu oddzielenia fazy stałej od ciekłej. Następnie 1 cm^3 roztworu rozcieńczano wodą dejonizowaną i oznaczano w nich zawartość jonów metali techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Na Rys. 1. zaprezentowano zużyty katalizator przed zmieleniem i po rozdrobnieniu, zaś w tabeli 1 – skład roztworu wodnego po ługowaniu zużytego katalizatora samochodowego.

a) b)

Rysunek 1. Zużyty katalizator samochodowy a) przed mieleniem, b) po zmienieniu

Tabela 1. Stężenie jonów poszczególnych metali w roztworze po ługowaniu

Jon metalu	Rh(III)	Pd(II)	Zn(II)	Fe(III)	Ni(II)	Cu(II)	Mg(II)
$C_{i,Ł}$, mg/dm^3	7,2	43,0	66,2	43,2	4,0	9,4	437,2

$C_{i,Ł}$ – stężenie jonów metali w roztworze po ługowaniu

W roztworze po ługowaniu zużytego katalizatora samochodowego znajdowały się duże ilości Mg(II), Fe(III) i Zn(II) oraz stosunkowo duże ilości Pd(II) i Rh(III) (Tabela 1). Roztwór po ługowaniu, zwany dalej surówką, rozcieńczono dwukrotnie wodą dejonizowaną. Następnie przeprowadzono dwustopniową ekstrakcję roztworem $5 \cdot 10^{-3}$ M Cyphos IL 101 w toluenie, w stosunku objętościowym fazy wodnej do organicznej równym W/O = 2.

Tabela 2. Wydajność ekstrakcji jonów metali z roztworu po ługowaniu za pomocą $5 \cdot 10^{-3}$ M Cyphos IL 101

Jon metalu	Rh(III)	Pd(II)	Zn(II)	Fe(III)	Ni(II)	Cu(II)	Mg(II)
E_I, %	10,5	1,0	2,0	94,2	-	-	25,9
E_{II}, %	2,8	2,0	43,6	100,0	-	-	22,3

E – wydajność ekstrakcji jonów metali, I – pierwszy stopień ekstrakcji, II – stopień ekstrakcji

W Tabeli 2 zestawiono wartości wydajności ekstrakcji Rh(III), Pd(II), Zn(II), Fe(III), Ni(II), Cu(II) i Mg(II), z roztworu po ługowaniu katalizatora samochodowego, do fazy organicznej zawierającej $5 \cdot 10^{-3}$ M Cyphos IL 101, po obu stopniach ekstrakcji.

Na podstawie wyników w tabeli 2 stwierdzono, że z roztworu po ługowaniu zużytego katalizatora samochodowego w pierwszej kolejności ekstrakcji ulegają jony metali nieszlachetnych: po pierwszym stopniu ekstrakcji w fazie organicznej znajduje się ponad 90% jonów Fe(III) oraz niecałe 30% jonów Mg(II). Po drugim stopniu ekstrakcji pozostała ilość żelaza(III) przechodzi do fazy organicznej wraz z ponad 20% Mg(II) i ponad 40% Zn(II). Niewielka ilość Rh(III) (około 10%) jest transportowana do fazy organicznej w pierwszym stopniu ekstrakcji, natomiast Pd(II) po obu stopniach ekstrakcji pozostaje w rafinacie. Dzięki temu uzyskuje się rafinat pozbawiony zanieczyszczeń związanych z obecnością jonów metali nieszlachetnych.

Podczas hydrometalurgicznego przerobu zużytych katalizatorów, skład roztworu po ługowaniu może być zróżnicowany, ze względu na jednoczesny przerób dużej ilości katalizatorów o różnym składzie. W roztworach po ługowaniu znajdują się znaczne ilości jonów metali nieszlachetnych takich, jak magnez, żelazo i cynk, a także pewne ilości platynowców: palladu i rodu.

Z roztworu po ługowaniu zużytego katalizatora samochodowego w pierwszej kolejności ekstrakcji chlorkiem triheksylo(tetradecylo)fosfoniowym ulegają jony metali nieszlachetnych. Dzięki temu uzyskuje się rafinat zawierający znaczną ilość platynowców, które mogą być wydzielone z roztworu dodatkowym stopniem ekstrakcji.

Pracę sfinansowano w ramach grantu 03/32/DSMK/0714.

Literatura:

[1] B. Godlewska-Żyłkiewicz, K. Pyrzyńska (2012) *Platynowce - zastosowanie i metody oznaczania,* Wydawnictwo MALAMUT, Warszawa

[2] T. Chmielewski (1996) *Ługowanie metali z rud, koncentratów, półproduktów i odpadów,* Physicochemical Problems of Mineral Processing 30:217-231

[3] B. Pośpiech (2012) *Hydrometalurgiczne technologie odzysku metali szlachetnych i nieżelaznych ze zużytych katalizatorów,* Przemysł Chemiczny 91(10):2008-2010

[4] J. Szymanowski (1990) *Ekstrakcja miedzi hydroksyoksymami,* Wydawnictwo PWN, Warszawa-Poznań

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

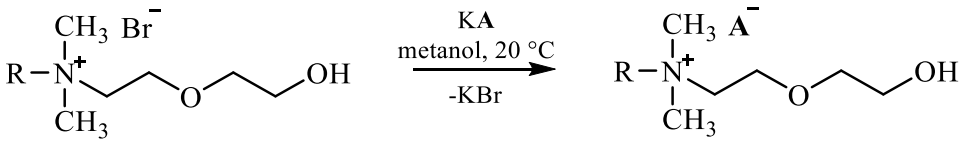
AKTYWNE POWIERZCHNIOWO CIECZE JONOWE ZAWIERAJĄCE SYNTETYCZNE AUKSYNY

Tomasz Rzemieniecki[1]*, Michał Niemczak[1], Damian Kaczmarek[1], Agnieszka Biedziak[1], Daria Czuryszkiewicz[1], Katarzyna Marcinkowska[2]

[1] Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2] Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Władysława Węgorka 20, 60-318 Poznań
** e-mail: tomasz.m.rzemieniecki@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Syntetyczne auksyny są grupą tanich i łatwo dostępnych herbicydów o wysokiej selektywności działania, dlatego wykorzystywane są na masową skalę do ochrony roślin uprawnych. W ujęciu sozologicznym jest to zjawisko wysoce niekorzystne, dlatego prowadzone są poszukiwania nowych form znanych herbicydów, obciążających środowisko naturalne w ograniczonym stopniu i charakteryzujących się wysoką efektywnością już w niewielkich dawkach substancji aktywnej. Rozwiązaniem powyższych problemów mogą być aktywne powierzchniowo ciecze jonowe, które charakteryzują się niemierzalną lotnością i niską tendencją do akumulacji w glebach użytków rolnych. W toku niniejszych badań uzyskano dwa szeregi homologiczne herbicydowych cieczy jonowych, dla których zbadano podstawowe właściwości fizykochemiczne i aktywność biologiczną.

Zachwaszczenie upraw rolnych stanowi czynnik najsilniej wpływający na obniżenie plonów, znacznie istotniejszy niż m.in. porażenie chorobotwórczymi grzybami lub działalność szkodników [1]. Powszechność występowania chwastów wymusza stosowanie selektywnie działających chemicznych środków ochrony roślin, z których szczególnie popularne są syntetyczne auksyny. Dostępne w handlu formy użytkowe tychże środków to najczęściej związki lotne. W połączeniu z masowym stosowaniem chemicznej ochrony roślin skutkuje to stałą obecnością herbicydów w atmosferze, co stanowi potencjalne zagrożenie dla organizmów wyższych [2,3]. W odpowiedzi na problem lotności herbicydów i ich relatywnie niskiej skuteczności przekładającej się na znaczną wysokość efektywnej dawki, zaprojektowano herbicydowe ciecze jonowe – nową klasę środków ochrony roślin charakteryzujących się znikomą lotnością oraz podwyższoną skutecznością działania w porównaniu do form dostępnych w handlu [4]. Zaobserwowano również korelację pomiędzy długością łańcucha alkilowego w szeregu homologicznym uzyskanych cieczy jonowych a zwiększeniem ich aktywności chwastobójczej [5].
W toku przeprowadzonych badań uzyskano dwa szeregi homologiczne herbicydowych cieczy jonowych z anionami pochodzącymi od syntetycznych auksyn: kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA) i kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowego (dikamba). Rolę przeciwjonu pełnił kation będący alkilową pochodną monooksyetylowanej 2-(dimetyloamino)etanolu. Ciecze jonowe zostały uzyskane w jednoetapowej reakcji wymiany anionu z użyciem odpowiedniego czwartorzędowego bromku amoniowego i soli potasowej syntetycznej auksyny w roli substratów (Rys. 1.).



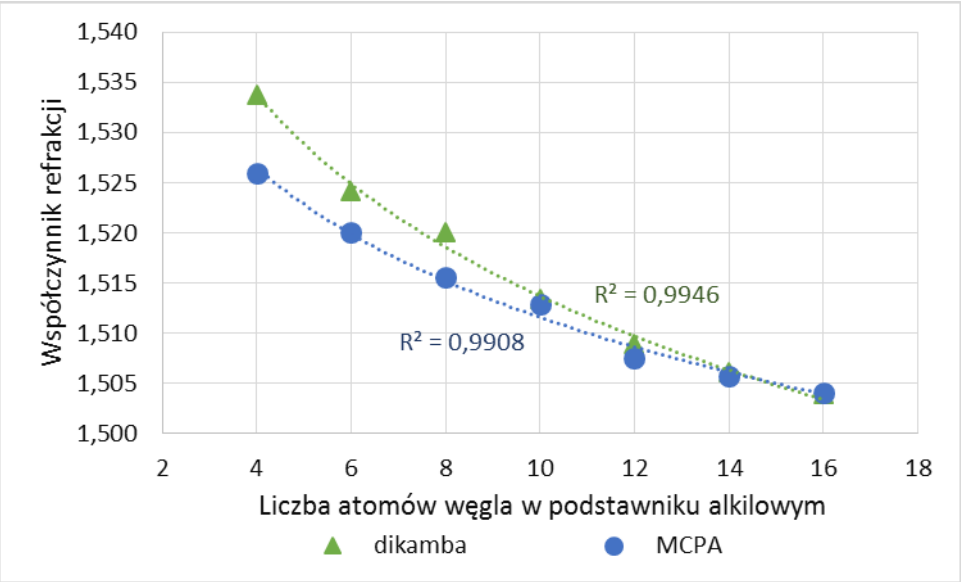
Rysunek 1. Reakcja otrzymywania herbicydowych cieczy jonowych. R - podstawnik alkilowy o długości od 4 do 16 atomów węgla, A - MCPA lub dikamba

Surowe produkty następnie oczyszczono z pozostałości soli nieorganicznych w procesie ługowania acetonem. Wszystkie uzyskane związki występowały w ciekłym stanie skupienia w temperaturze 25 °C, co pozwala je zaliczyć do niskotemperaturowych cieczy jonowych. Zaobserwowano, że sole zawierające anion dikamby charakteryzowały się znacznie większą lepkością w porównaniu do cieczy jonowych z anionem MCPA, co jest skutkiem tendencji anionu dikamby do tworzenia silnych wiązań wodorowych. Charakterystykę produktów syntez przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Podstawowe właściwości uzyskanych cieczy jonowych

LICZBA AT. WĘGLA W PODST. ALKILOWYM	ANION	WYDAJNOŚĆ [%]	POSTAĆ W 25 °C	CZYSTOŚĆ (MIARECZKOWANIE DWUFAZOWE) [%]	ANION	WYDAJNOŚĆ [%]	POSTAĆ W 25 °C	CZYSTOŚĆ (MIARECZKOWANIE DWUFAZOWE) [%]
4	MCPA	93	ciecz	-	dikamba	97	maź	-
6	MCPA	97	ciecz	-	dikamba	98	maź	-
8	MCPA	96	ciecz	99	dikamba	99	maź	99
10	MCPA	98	ciecz	98	dikamba	97	maź	98
12	MCPA	97	ciecz	99	dikamba	96	maź	98
14	MCPA	99	ciecz	99	dikamba	98	maź	97
16	MCPA	98	ciecz	97	dikamba	98	maź	98

Dla uzyskanych produktów wykonano analizy protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. W przypadku soli z anionem dikamby zaobserwowano nieznacznie mniejszy stopień odsłaniania protonów w porównaniu do związków z anionem MCPA, co może wskazywać na skomplikowaną naturę chemicznych interakcji między użytymi przeciwjonami. Dodatkowo wykonano szereg analiz właściwości fizykochemicznych dla otrzymanych cieczy jonowych. Z wykonanych badań rozpuszczalności w 10 popularnie stosowanych rozpuszczalnikach (woda, metanol, DMSO, acetonitryl, aceton, izopropanol, octan etylu, chloroform, toluen, heksan) wynika, iż uzyskane herbicydy z anionem MCPA wykazują dobrą rozpuszczalność we wszystkich rozpuszczalnikach polarnych i średnio polarnych, z wyjątkiem octanu etylu, w którym rozpuszczalność 4-chloro-2-metylofenoksyoctanów jest zależna od długości łańcucha alkilowego w strukturze kationu. Natomiast sole z anionem dikamby rozpuszczają się wyłącznie w rozpuszczalnikach protonowych i w DMSO, wykazując bardzo niewielką rozpuszczalność w pozostałych rozpuszczalnikach. Znaleziono również zależność logarytmiczną między gęstością lub współczynnikiem refrakcji badanych soli a długością łańcucha alkilowego w ich strukturze (Rys. 2.).



Rysunek 2. Zależność współczynnika refrakcji od długości podstawnika alkilowego w strukturze kationu

Scharakteryzowano również zależność logarytmu współczynnika podziału oktanol-woda (K_{OW}) od długości podstawnika alkilowego w strukturze cieczy jonowej. W żadnym z otrzymanych produktów wartość ta nie przekracza 3, co oznacza dostatecznie dobre powinowactwo do wody, by ciecz jonowa nie ulegała akumulacji w środowisku naturalnym. Przeprowadzono także badanie aktywności herbicydowej wobec trzech gatunków chwastów: chabra bławatka (*Centaurea cyanus* L.), komosy białej (*Chenopodium album* L.) oraz samosiewów rzepaku ozimego (*Brassica napus* L.), używając herbicydów dostępnych w handlu jako środków porównawczych. Aktywność chwastobójczą określono, mierząc redukcję świeżej masy badanych roślin w odniesieniu do obiektów kontrolnych. Pomiar przeprowadzono po 2 tygodniach od zabiegu naniesienia herbicydu na badane rośliny. Wyniki analizy potwierdzają, że otrzymane ciecze jonowe są znacznie efektywniejszymi środkami chwastobójczymi niż preparaty dostępne w handlu, ponadto najlepszym działaniem charakteryzują się sole zawierające łańcuch alkilowy o długości od 12 do 16 atomów węgla. Wzrost aktywności herbicydowej wobec komosy białej w porównaniu do preparatów odniesienia sięgał do 50% dla cieczy jonowych z anionem MCPA i do 200% dla soli z anionem dikamby.

Literatura:

[1] E.-C. Oerke (2012) *Crop losses to pests*, Journal of Agricultural Science 144(1):34-43

[2] R. Mesnage, N. Defarge, J. Spiroux de Vendômois, G.-E. Séralini (2014) *Major pesticides are more toxic to human cells than their declared active principles*, BioMed Research International Article ID: 179691

[3] Y. Yao, L. Tuduri, T. Harner, P. Blanchard, D. Waite, L. Poissant, C. Murphy, W. Belzer, F. Aulagnier, Y.-F. Li, E. Sverko, (2006) *Spatial and temporal distribution of pesticide air concentrations in Canadian agricultural regions*, Atmospheric Environment 40(23):4339-4351

[4] J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk (2011) *Ionic liquids with herbicidal anions*, Tetrahedron 67(26):4838-4844

[5] J. Pernak, M. Niemczak, K. Materna, K. Żelechowski, K. Marcinkowska, T. Praczyk (2016) *Synthesis, properties and evaluation of biological activity of herbicidal ionic liquids with 4-(4-chloro-2-methylphenoxy)butanoate anion*, RSC Advances 6(9):7330-7338

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

HYDROSILILOWANIE ALKINÓW W NADKRYTYCZNYM DWUTLENKU WĘGLA – NOWOCZESNA METODA SYNTEZY ALKENYLOSILANÓW

K. Salamon[1,2*], K. Stefanowska[1,2], A. Franczyk[2], J. Szyling[1,2], J. Walkowiak[2,*]

[1]*Zakład Chemii Metaloorganicznej, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89B, 61-614 Poznań.*
[2]*Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89C, 61- 614 Poznań.*
** e-mail: katsal@st.amu.edu.pl*

Abstrakt: Alkenylosilany stanowią interesującą grupę związków chemicznych ze względu na obecność w swej strukturze wiązania podwójnego oraz reaktywnych grup funkcyjnych. Dzięki temu mogą być one funkcjonalizowane na drodze wielu katalitycznych i niekatalitycznych transformacji. Najpopularniejszą metodą ich syntezy jest reakcja hydrosililowania alkinów, prowadzona najczęściej w obecności toksycznych i lotnych rozpuszczalników organicznych, które generują wiele problemów z rozdziałem produktów od katalizatora i utrudniają jego wielokrotne użycie. Obecnie, poszukuje się alternatywnych mediów reakcyjnych, które umożliwią zastąpienie tradycyjnych rozpuszczalników „zielonymi" mediami, takimi jak nadkrytyczny CO_2. W komunikacie zostaną zaprezentowane metody syntezy sililoetenów na drodze reakcji hydrosililowania, prowadzonej w nadkrytycznych dwutlenku węgla oraz przedstawione zostaną wady i zalety tego procesu.

Alkenylosilany stanowią ważną grupę związków krzemoorganicznych, które znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach nauki oraz przemysłu [1,2]. Dwu- oraz trój- podstawione sililoeteny są powszechnie używanymi blokami budulcowymi w syntezie nienasyconych układów organicznych. Stosuje się je również w przemysłowej produkcji oligo- oraz polisiloksanów [1,2]. Ze względu na obecność w swych strukturach wiązania nienasyconego oraz reaktywnych grup funkcyjnych, istnieje możliwość dalszej ich modyfikacji na drodze reakcji Hecka, Hiyamy, Sonogashiry, a także polimeryzacji.

Najprostszą oraz najbardziej wydajną metodą syntezy alkenylopochodnych silanów jest reakcja hydrosililowania alkinów [1,2]. Możliwość prowadzenia reakcji w różnorodnych mediach; selektywna synteza określonego izomeru powstałego na drodze addycji wiązania Si-H do wiązania C≡C; łagodne warunki reakcji oraz możliwość użycia komercyjnie dostępnych katalizatorów, odpornych na obecność reaktywnych grup funkcyjnych w strukturach substratów, to jedne z wielu zalet. Proces hydrosililowania najczęściej prowadzony jest w obecności toksycznych i lotnych rozpuszczalników organicznych, które mimo, iż zapewniają homogeniczność układu reakcyjnego, to jednocześnie generują problemy z rozdzieleniem produktów od katalizatora, a także utrudniają jego ponowne użycie. W związku z tym poszukuje się alternatywnych mediów reakcyjnych, które pozwolą na zastąpienie szeroko stosowanych lotnych rozpuszczalników organicznych nowoczesnymi, „zielonymi" mediami, spośród których niezmiennie w kręgu zainteresowań pozostaje nadkrytyczny CO_2 ($scCO_2$) [4,5]. Zastosowanie tego medium reakcyjnego umożliwia łatwą izolację produktów, obniża koszty procesu oraz pozwala na recykling drogich katalizatorów [6,7].

W niniejszym komunikacie zaprezentowane zostaną metody syntezy sililoetenów. Hydrosililowanie szerokiej grupy alkinów (zarówno terminalnych, jak i wewnętrznych) przy użyciu czterech strukturalnie różnych silanów zostało po raz pierwszy przeprowadzone w nadkrytycznym dwutlenku węgla ($scCO_2$). Wyniki badań jednoznacznie prezentują zarówno zalety, jak i ograniczenia wynikające z użycia $scCO_2$ jako medium reakcyjnego i ekstrakcyjnego w reakcjach hydrosililowania alkinów o różnej budowie i lotności [8].

Podziękowania za wsparcie finansowe dla projektu LIDER Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, numer LIDER/26/527/L-5/13/NCBR/2014.

Literatura:

[1] B. Marciniec, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć (2008) *Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances* (ed. B. Marciniec), Springer

[2] D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul (2010) *Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes*, Chemical Reviews 110(4):208-2173

[3] K. L. Chan, P. Sonar, A. Sellinger (2009) *Cubic silsesquioxanes for use in solution processable organic light emitting diodes (OLED)*, Journal of Materials Chemistry 19:9103-9120

[4] W. Leitner (2002) *Supercritical Carbon Dioxide as a Green Reaction Medium for Catalysis*, Accounts of Chemical Research 35:746-756

[5] J. Walkowiak, G. Francio, W. Leitner (2017) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, 3rd edition*, Wiley

[6] R. Skouta (2009) *Selective chemical reactions in supercritical carbon dioxide, water, and ionic liquids*, Green Chemistry Letters and Reviews 2:121-156

[7] C.M. Rayner (2007) *The Potential of Carbon Dioxide in Synthetic Organic Chemistry*, Organic Process Research & Development 11:121-132

[8] K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Szyling, K. Salamon, B. Marciniec, J. Walkowiak (2017) *An effective hydrosilylation of alkynes in supercritical CO_2 – a green approach to alkenyl silanes*, Journal of Catalysis**,** DOI: 10.1016/j.jcat.2017.10.005

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

SŁODKIE CIECZE JONOWE

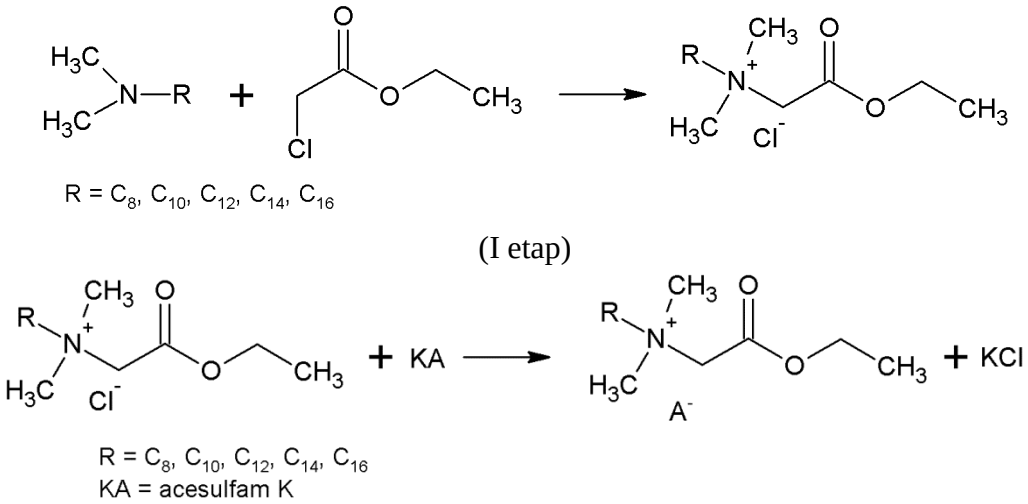
Agata Smyczyńska, Tomasz Rzemieniecki, Agnieszka Biedziak, Kamil Czerniak, Anna Turguła*

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: anna.s.turgula@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Zsyntezowano szereg nieopisanych dotąd w literaturze naukowej związków składających się z kationu amoniowego zawierającego ugrupowanie estrowe i anionu acesulfamowego. Przeprowadzone syntezy przebiegały dwuetapowo. W pierwszym etapie uzyskano czwartorzędowe halogenki amoniowe, będące prekursorami cieczy jonowych. W drugim etapie dokonano wymiany anionu chlorkowego na anion acesulfamu, uzyskując ciecze o wysokiej lepkości. Wykorzystując technikę spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego, potwierdzono struktury otrzymanych związków. Czystość zarówno prekursorów, jak i cieczy jonowych, osiągnęła wartości powyżej 90%. Wykazano również liniową zależność pomiędzy długością łańcucha, a temperaturą topnienia uzyskanych prekursorów. Otrzymane związki rozpuszczały się w rozpuszczalnikach o zróżnicowanej polarności, co stwarza szeroki zakres ich możliwości aplikacyjnych.

Acesulfam K to zwyczajowa nazwa soli potasowej kwasu 2,2-ditleno-6-metylo-1,2,3-oksatiazyny-4(3*H*)-onu-3-imidowego. Ma postać białych kryształów o intensywnie słodkim smaku, dobrze rozpuszcza się w wodzie i jest stabilny termicznie. Jego słodycz określa się jako 200-krotnie silniejszą od słodyczy sacharozy. Światowa Organizacja Zdrowia skategoryzowała acesulfam K jako substancję bezpieczną [1]. Jest on stosowany głównie jako substancja słodząca i wzmacniacz smaku w wielu produktach spożywczych [2]. Jako zamiennik tradycyjnego cukru może wpływać pozytywnie na zdrowie, ponieważ m.in. jest niskokaloryczny, nie powoduje próchnicy zębów ani gwałtownego wzrostu poziomu glukozy we krwi. W ostatnich latach wykazano, że aniony, pochodzące od substancji słodzących takich jak cyklaminian sodu, sacharynian sodu czy acesulfam K, po związaniu z kationem organicznym posiadającym dodatni ładunek na atomie azotu (amoniowym, pirydyniowym lub imidazoliowym), działają jako antyfidanty o porównywalnej skuteczności do azadirachtyny, wykorzystywanej jako wzorzec w badaniach deterentnych [3,4]. Obecnie poszukuje się nowych związków o podobnych właściwościach. Szansę na to dają ciecze jonowe trzeciej generacji o projektowalnych właściwościach fizykochemicznych oraz określonej aktywności biologicznej [5].

Celem badań była synteza nieopisanych dotąd w literaturze słodkich cieczy jonowych, która przebiegała dwuetapowo. W pierwszym etapie przeprowadzono reakcję czwartorzędowania amin alifatycznych chlorooctanem etylu. Wykorzystane aminy posiadały w swojej strukturze dwa podstawniki metylowe i jeden długołańcuchowy o 8, 10, 12, 14 bądź 16 atomach węgla. Otrzymano prekursory cieczy jonowych – chlorki amoniowe z grupą estrową przyłączoną do dodatnio naładowanego atomu azotu. Związki takie zalicza się do esterquatów, które powszechnie stosuje się jako surfaktanty w zmiękczaczach tkanin. Uznaje się je jako bardziej ekologiczne i biodegradowalne alternatywy dla tradycyjnych czwartorzędowych soli amoniowych [6]. W drugim etapie dokonano wymiany anionu chlorkowego prekursora na anion pochodzący od acesulfamu K. Schematy obu etapów reakcji przedstawiono na Rys. 1.



Rysunek 1. Schemat syntezy cieczy jonowych ze słodkim anionem (A^-)

Struktury otrzymanych związków potwierdzono w badaniu metodą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (^{1}H NMR, ^{13}C NMR), a ich wysoką czystość, osiągającą wartości powyżej 90%, wyznaczono metodą miareczkowania dwufazowego. Zsyntezowane prekursory mają postać białych ciał stałych i topią się w wąskich zakresach temperatur poniżej 100 °C. Ich temperatura topnienia wzrasta liniowo wraz z wydłużającym się łańcuchem alkilowym przy atomie azotu. Finalnie otrzymane acesulfamy z kationem amoniowym w temperaturze pokojowej mają postać przejrzystych cieczy o wysokiej lepkości i lekko słomkowym zabarwieniu. Wszystkie syntezy przebiegły z wysoką wydajnością, a uzyskane w ich efekcie sole amoniowe można zaliczyć do cieczy jonowych. Ponadto, zbadano również rozpuszczalność uzyskanych produktów reakcji. Zarówno chlorki, jak i słodkie ciecze jonowe rozpuszczały się w wielu rozpuszczalnikach o zróżnicowanej polarności (m.in. woda, metanol, chloroform).

Literatura:

[1] K. R. Tandel (2011), *Sugar substitutes: Health controversy over perceived benefits*, Journal of Pharmacology and Pharmacotherapeutics 2(4):236-243
[2] ADA (2004), *Position of the American Dietetic Association: Use of nutritive and non-nutritive sweetener*, Journal of The American Dietetic Association 104:255-275.
[3] J. Pernak, K. Wasiński, T. Praczyk J. Nawrot, J, Cieniecka-Rosłonkiewicz, F. Walkiewicz, K. Materna (2012), *Sweet ionic liquids-cyclamates: Synthesis, properties, and application as feeding deterrents*, Science China Chemistry 55(8):1532-1541.
[4] E. B. Carter, S. L. Culver, P. A. Fox, R. D. Goode, I. Ntai, M. D. Tickell, R. K. Traylor, N. W. Hoffman, J. H. Davis Jr. (2004), *Sweet success: Ionic liquids derived from non-nutritive sweeteners*, Chemical Communications 630-631
[5] W. L. Hough, M. Smiglak, H. Rodriguez, R. P. Swatloski, S. K. Spear, D. T. Daly, J. Pernak, J. E. Grisel, R. D. Carliss, M. D. Soutullo, J. H. Jr. Davis., R. D. Rogers (2007), *The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients*, New Journal of Chemistry 31:1429-1436.
[6] J. Pernak, K. Czerniak, M. Niemczak, Ł. Chrzanowski, Ł. Ławniczak, P. Fochtman, K. Marcinkowska, T. Praczyk (2015) *Herbicidal ionic liquids based on esterquats*, New Journal of Chemistry 39:5715-5724

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

FUNKCJONALIZACJA ALKINÓW I DIYNÓW NA DRODZE HYDROBOROWANIA

Tomasz Sokolnicki[1,2]*, Jakub Szyling[1,2], Kinga Stefanowska[1,2], Adrian Franczyk[2], Jędrzej Walkowiak[2]

[1] *Zakład Chemii Metaloorganicznej, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Umultowska 89B, 61-614 Poznań*
[2] *Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Umultowska 89C, 61-614 Poznań*
** e-mail: tomasz.sokolnicki@amu.edu.pl*

Abstrakt: Nienasycone związki boroorganiczne stanowią niezwykle interesujące substraty w syntezie organicznej, pozwalając na tworzenie nowych wiązań węgiel-węgiel i węgiel-heteroatom na drodze różnych katalitycznych i stechiometrycznych przemian. Tematem niniejszego komunikatu jest porównanie reakcji hydroborowania wewnętrznych alkinów i diynów katalizowanych przez kompleksy rutenu w toluenie, nadkrytycznym CO_2 oraz bez udziału rozpuszczalnika, określenie wpływu rozpuszczalnika na selektywność reakcji oraz wydajność produktów.

Nienasycone związki boroorganiczne, ze względu na swoją wysoką aktywność chemiczną, niską toksyczność i łatwość przechowywania stanowią jedne z najbardziej użytecznych reagentów wykorzystywanych w reakcjach tworzenia wiązań C-C, C-N, C-O lub C-X (X = fluorowiec), a także w reakcjach demetalacji [1].

Pośród wielu możliwości otrzymywania alkenyloboronianów tj. metateza winyloboronianów z alkenami [2], dehydroborylujące sprzęganie alkenów z boranami [3], czy borylujące sprzęganie winyloboronianów z pochodnymi styrenu [4], to jednak najprostszą, a zarazem najczęściej stosowaną jest reakcja bezpośredniego hydroborowania alkinów [5]. Reakcja ta zachodzi spontanicznie w podwyższonej temperaturze, jednak katalityczne hydroborowanie kompleksami metali przejściowych tj. ruten, rod, miedź, platyna czy nikiel pozwala na otrzymanie produktów z dużo wyższą wydajnością oraz pożądaną regio- i stereoselektywnością. Z drugiej strony zastosowanie układu jednofazowego stwarza problemy związane z wydzielaniem drogich kompleksów metali przejściowych z mieszaniny poreakcyjnej. Pokonaniem tej bariery może być zastosowanie nowoczesnych mediów reakcyjnych takich jak ciecze jonowe, glikole polietylenowe, fluorowane rozpuszczalniki, czy nadkrytyczny CO_2. Takie postępowanie jest zgodne z założeniami „zielonej chemii" i pozwala na eliminację toksycznych, lotnych rozpuszczalników organicznych tj. benzen, toluen, dichlorometan czy tetrahydrofuran. Badania pokazują, że układ złożony z cieczy jonowych i nadkrytycznego CO_2 stanowi obiecujące medium reakcyjne w reakcjach hydroborowania alkinów. Zastosowanie nadkrytycznego dwutlenku węgla redukuje liczbę etapów syntezy, ponieważ poprzez sterowanie wartościami: ciśnienia i temperatury zmieniają się właściwości rozpuszczalnikowe dwutlenku węgla, co pozwala z jednej strony na prowadzenie w nim reakcji, z drugiej po obniżeniu ciśnienia na ekstrakcję otrzymanych, rozpuszczalnych w nim produktów. Co więcej ograniczona rozpuszczalność kompleksów metali w CO_2 skutkuje niską zawartością metalu w ekstrakcie i sprawia, że można wykorzystać tę samą porcję katalizatora w wielu następujących po sobie cyklach [1,6].

Tematem niniejszego posteru jest porównanie reakcji hydroborowania wewnętrznych alkinów i diynów katalizowanych kompleksami rutenu(II) i (0) w toluenie jako modelowym rozpuszczalniku organicznym, w nadkrytycznym dwutlenku węgla oraz bez udziału rozpuszczalnika. Dyskutowany będzie wpływ rodzaju medium reakcyjnego na selektywność procesu, wydajność produktów oraz ich czystość, zwłaszcza w aspekcie zanieczyszczenia metalami ciężkimi.

Literatura:

[1] J. Szyling, A. Franczyk, K. Stefanowska, M. Klarek, H. Maciejewski J. Walkowiak (2017), *An effective catalytic hydroboration of alkynes in supercritical CO2 under repetitive batch mode*, ChemCatChem, doi:10.1002/cctc.201701318.
[2] C. Morrill, W. Funk, R.H. Grubbs, (2004) *Synthesis of Tri-Substituted Vinyl Boronates via Ruthenium-Catalyzed Olefin Cross-Metathesis*, Tetrahedron Letters, 45:7733-7736
[3] C. Wang, C. Wu, S. Ge (2016), *Iron-Catalyzed E-Selective Dehydrogenative Borylation of Vinylarenes with Pinacolborane*, ACS Catalysis 6(11):7585-7589
[4] B. Marciniec, M. Jankowska, C.Pietraszuk, (2005) *New Catalytic Route to Functionalized Vinylboronates*, Chemical Communications 663-665
[5] S. Pereira, M. Srebnik (1995) *Hydroboration of Alkynes with Pinacolborane Catalyzed by* $HZrCp_2Cl$, Organometallics, 14(7):3127–3128
[6] J. Walkowiak, G. Francio, W. Leitner (2017) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, 3rd edition*, Wiley

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

SOLE CZWARTORZĘDOWE Z KATIONEM 1-(*CIS*-3-CHLOROALLILO)-3,5,7-TRIAZA-1-AZAADAMANTANOWYM – SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI

Kamil Strużyna, Damian Kaczmarek*, Kamil Czerniak, Michał Niemczak, Tomasz Rzemieniecki

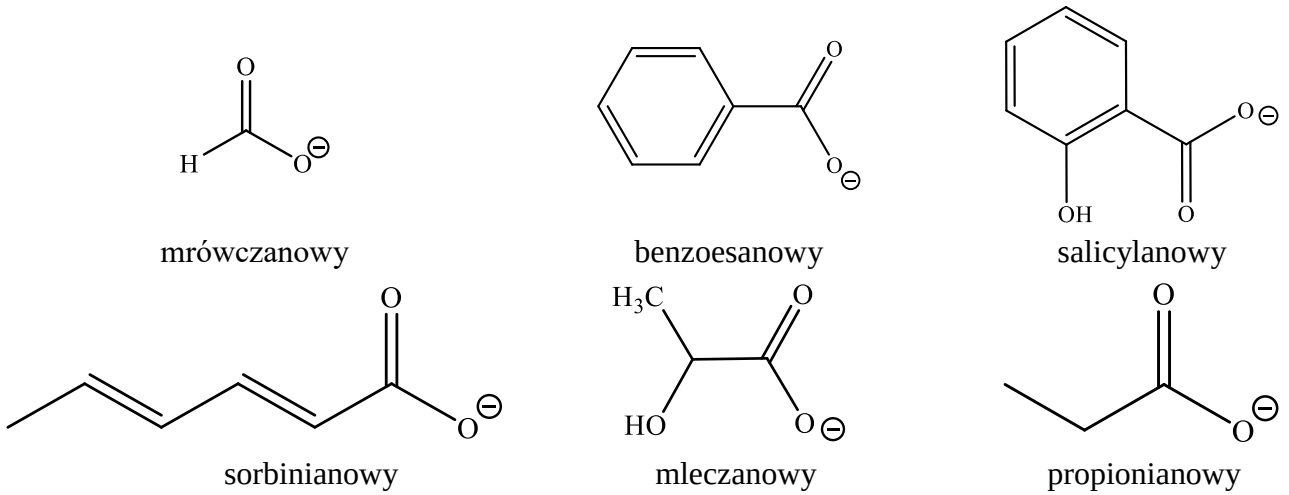
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: damian.rom.kaczmarek@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Konserwanty to związki chemiczne dodawane do żywności w celu zapobiegania rozwojowi grzybów, wirusów oraz bakterii. Substancje te mają za zadanie chronić żywność przed zepsuciem. Dlatego postanowiono połączyć dwa konserwanty w jeden, w celu uzyskania nowych związków o pożądanych właściwościach. Do syntez zastosowano powszechnie używane konserwanty oraz pochodną urotropiny. Struktury wszystkich otrzymanych soli zostały potwierdzone za pomocą ^{1}H i ^{13}C NMR, przebadano również ich właściwości.

Konserwanty to związki chemiczne dodawane do żywności w celu zapobiegania rozwojowi grzybów, wirusów oraz bakterii. Niekiedy poprawiają one również walory smakowe czy wygląd zewnętrzny produktu. Do popularnych konserwantów zaliczamy między innymi: mrówczan sodu (E237), benzoesan sodu (E211), sorbinian potasu (E202), mleczan potasu (E326) i propionian sodu (E281). Zastosowanie wymienionych związków jako źródło anionu oraz użycie jako przeciwjon pochodnej urotropiny pozwoliło na stworzenie nowych soli o potencjalnych właściwościach konserwujących [1].

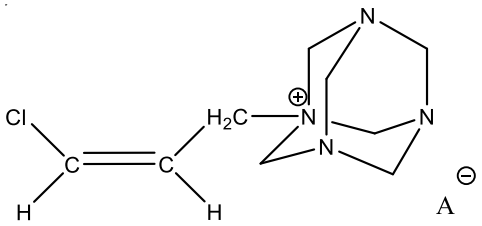
Jako prekursor do syntez wykorzystano allilową pochodną urotropiny. Urotropina charakteryzuje się silnymi właściwościami bakteriobójczymi i jest stosowana w leczeniu dróg moczowych. W przemyśle tworzyw sztucznych używa się jej do produkcji żywic. Jest także powszechnie znana jako konserwant E239 [2].

Na drodze reakcji wymiany anionu przeprowadzono syntezy soli z kationem 1-(*cis*-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azaadamantanowym i anionami mrówczanowym, benzoesanowym, salicylanowym, sorbinianowym, mleczanowym oraz propionianowym (Rys. 1.).



Rysunek 1. Zastosowane aniony do syntezy

Struktury otrzymanych związków chemicznych (wzór ogólny – Rys. 2.) potwierdzono na podstawie analizy protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. W celu otrzymania tychże soli należało przeprowadzić reakcję wymiany w ściśle określonych warunkach. Do najważniejszych parametrów należało zachowanie środowiska bezwodnego oraz pH równego 7. W prezentowanej pracy oprócz przedstawienia metodyki syntezy, omówiono również właściwości fizykochemiczne takie jak rozpuszczalność, współczynnik refrakcji oraz temperatura topnienia.



Rysunek 2.

Literatura:

[1] Erich Lück and Gert-Wolfhard von Rymon Lipinski (2002) *Foods, 3. Food Additives* w Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim
[2] *Pharmindex: kompendium leków* (2011) Warszawa: UBM Medica Polska s. 1280

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI POCHODNYCH FENYLOALANINY

Joanna Szachnowska, Paula Ossowicz*

Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,
ul. Puławskiego 10, 70-322 Szczecin
e-mail: possowicz@zut.edu.pl

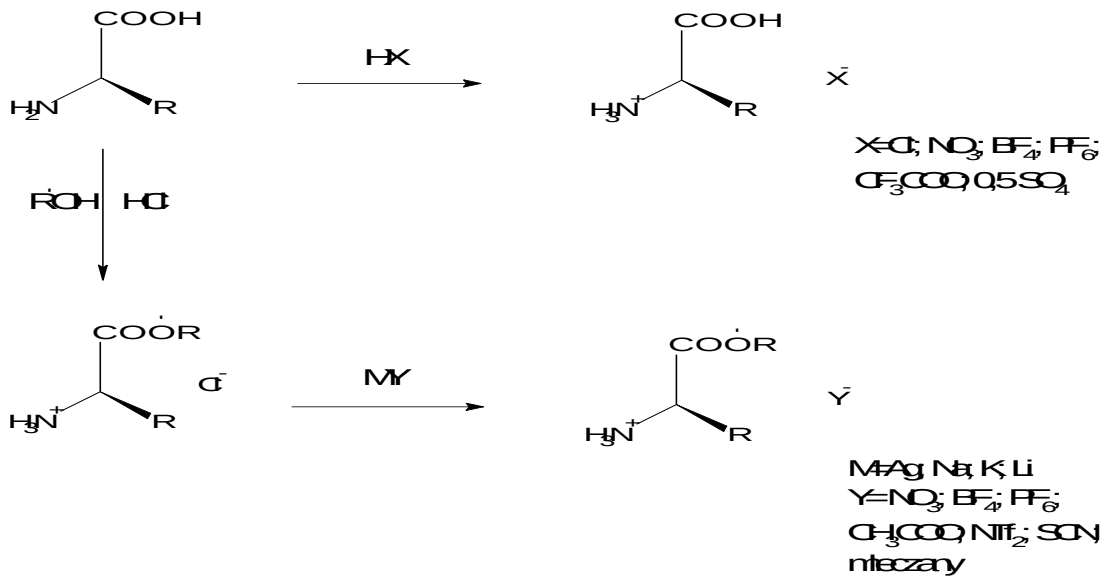
Abstrakt: Zaprezentowano metody otrzymywania soli estrów metylowych fenyloalaniny, w których resztę kwasową stanowiły pochodne kwasu fluorowodorowego (HF), trifluorometanosulfonowego (HOTf) oraz bis(trifluorometylosulfonyloimidkowego) ($HNTf_2$). W celu identyfikacji otrzymanych związków wykorzystano spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego – widma ^{1}H NMR i ^{13}C NMR. Ponadto otrzymane związki scharakteryzowano określając dla nich skręcalność właściwą, temperaturę topnienia oraz rozpuszczalność. Omawiane sole pochodne fenyloalaniny należą do związków chiralnych o właściwościach protonodonorowych. Ze względu na swoje właściwości mogą z powodzeniem znaleźć zastosowanie, jako katalizatory w syntezie asymetrycznej.

Ciecze jonowe (ang. *Ionic Liquids*), definiowane są jako związki o budowie jonowej, które topią się w temperaturze poniżej 100°C (373,15 K). Najczęściej stosowane są asymetryczne kationy amoniowe lub fosfoniowe a także kationy zawierające pierścień heteroaromatyczny (np. imidazol, pirydyna). Aniony mogą być zarówno nieorganiczne (np. PF_6^-, BF_4^-, $AlCl_4^-$), jak również organiczne (np. aniony CH_3COO^-, CF_3COO^-). Istotną cechą cieczy jonowych jest ich łatwa modyfikacja poprzez odpowiedni dobór anionu i kationu, dzięki czemu możemy wpływać na ich właściwości fizyczne [1].

Sterowanie własnościami polega na przekształceniu struktury cząsteczki cieczy jonowej, w tym zmianę długości łańcuchów bocznych w kationach oraz właściwy wybór anionu. Jak udowodniono, odpowiednie dobranie kationu i anionu wpływa również na ograniczenie reakcji ubocznych procesów, w których biorą udział ciecze jonowe [2]. Dzięki ich zastosowaniu można obniżyć temperaturę prowadzenia reakcji do temperatury pokojowej oraz zwiększyć selektywność wielu procesów chemicznych. Ciecze jonowe znalazły również zastosowanie jako rozpuszczalniki katalizatorów typu kompleksów metali przejściowych, dzięki czemu układ katalityczny można z powodzeniem rozdzielić od mieszaniny poreakcyjnej [3].

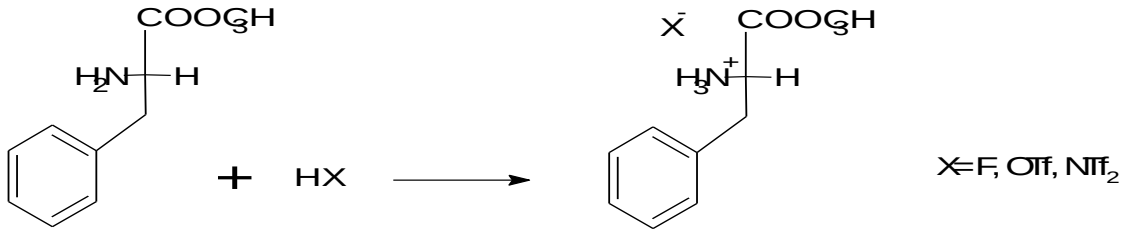
Aminokwasy dzięki swojej budowie stały się dobrym materiałem do syntezy cieczy jonowych. Związki te posiadają co najmniej jedną grupę karboksylową i jedną aminową. Ich zastosowanie umożliwia zaprojektowanie bardziej „zielonej cieczy jonowej". Dzięki specyficznej budowie aminokwasów powstała nowa grupa cieczy jonowych na bazie aminokwasów (AAILs – ang. *Amino Acid Ionic Liquids*), w których aminokwas może stanowić kation, anion lub oba jony.

Z literatury znane są chiralne ciecze jonowe zawierające kation pochodzący od aminokwasu [AA] lub estru aminokwasu [AAE]. Aminokwasowe ciecze jonowe z kationem aminokwasowym otrzymano w wyniku reakcji aminokwasu z silnym kwasem. Chiralną ciecz jonową posiadającą kation [AAE] otrzymano poprzez estryfikację aminokwasu, a następnie wymianę anionu. Schemat opisanych syntez przedstawiono na Rys. 1. Większość soli z aminokwasowym kationem posiada wysokie temperatury topnienia, co spowodowane jest występowaniem silnych wiązań wodorowych między grupami karboksylowymi. Estryfikacja zapewnia możliwość regulowania struktury, a przez to właściwości chiralnych cieczy jonowych. Wprowadzenie grupy estrowej do struktury chiralnych cieczy jonowych zwiększa ponadto biodegradację cieczy jonowej [4].



Rysunek 1. Schemat syntezy chiralnych aminokwasowych cieczy jonowych

Zaprezentowano wyniki syntez pochodnych L-fenyloalaniny, w postaci soli estru metylowego aminokwasu z wybranymi kwasami Brönsteda (Rys. 2.). Wszystkie związki zidentyfikowano przy użyciu widm ^{1}H i ^{13}C NMR. Dla otrzymanych związków wyznaczono wybrane właściwości fizykochemiczne, w tym temperaturę topnienia, skręcalność właściwą oraz rozpuszczalność w wybranych rozpuszczalnikach.



Rysunek 2. Schemat reakcji estru metylowego L-fenyloalaniny z kwasami Brönsteda

Ester metylowy L-fenyloalaniny otrzymano z handlowego chlorowodorku estru metylowego L-fenyloalaniny. Następnie poddano go reakcji z kwasem fluorowodorowym (HF), kwasem trifluorometanosulfonowym (HOTf) oraz bis(trifluorometanosulfonylo)imidkowym ($HNTf_2$). Kwasy zastosowano w ilości równomolowej w stosunku do estru. Reakcje z kwasami przebiegały z wydzieleniem ciepła. W wyniku reakcji estru metylowego L-fenyloalaniny z kwasem HF i HOTf otrzymano białe ciała stałe, natomiast w reakcji z $HNTf_2$ otrzymano klarowną, bezbarwną ciecz.
W wyniku reakcji estru metylowego L-fenyloalaniny z wybranymi kwasami otrzymano sole: fluorowodorek estru metylowego L-fenyloalaniny (PheOMe·HF), trifluorometanosulfonian estru metylowego L-fenyloalaniny (PheOMe·HOTf), bis(trifluorometylosulfonylo)imidek estru metylowego L-fenyloalaniny (PheOMe·$HNTf_2$).
W Tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości otrzymanych związków.

Tabela 1. Wybrane właściwości soli estrów metylowych L-fenyloalaniny.

	Temperatura topnienia [°C]	Skręcalność właściwa [α]	Rozpuszczalność	
			H_2O	$CHCl_3$
PheOMeHCl	162	-4,618	+	+
PheOMeHF	-	+15,976	-	+
PheOMeHOTf	132-140	+10,865	+	+
PheOMeHNTf$_2$	Ciecz w temperaturze pokojowej	+4,970	+	-

Wszystkie sole rozpuszczały się w chloroformie, za wyjątkiem PheOMe·HCl natomiast tylko PheOMe·HOTf i PheOMe·HCl były rozpuszczalne w wodzie. Temperatura topnienia PheOMe·HCl wyniosła 162ºC, PheOMe·HOTf topiła się w zakresie 132-140ºC. PheOMe·HNTf$_2$ ma postać cieczy w temperaturze pokojowej, dzięki czemu możemy ją zaliczyć do niskotemperaturowych cieczy jonowych (ang. *Room Temperature Ionic Liquids*). Wszystkie otrzymane sole wykazują aktywność optyczną.
Przedstawione związki, ze względu na chiralność oraz kwaśny charakter mogą znaleźć zastosowanie w syntezie asymetrycznej, jako katalizator lub/i rozpuszczalnik. Dzięki ich użyciu będzie można potencjalnie uzyskać wyższą wydajność oraz wpływać na stosunek diastereomerycznych produktów i ich nadmiary enancjomeryczne.

Literatura:

[1] C. R. Allen, P. L. Richard, A. J. Ward, L. G. A. van der Water, A. F. Masters, T. Maschmeyer (2006) *Facile synthesis of ionic liquids possessing chiral carboxylates*, Tetrahedron Letters 47:7367-7370.
[2] P. Borowiecki, M. Bretner, J. Plenkiewicz (2015) *Ciecze jonowe oraz potencjalne obszary ich zastosowań w przemyśle chemicznym*, Wiadomości chemiczne 69:3-4.
[3] J. Pernak (2010) *Ciecze jonowe jako związki wielofunkcyjne*, Przemysł chemiczny 89:1499-1503.
[4] X. X. Chen, X. Li, A. Hu, F. Wang (2008) *Advances in chiral ionic liquids derived from natural amino acids*, Tetrahedron: Asymmetry 19:1-14

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

OTRZYMYWANIE NOWOCZESNYCH SELEKTYWNYCH INHIBITORÓW WYCHWYTU ZWROTNEGO SEROTONINY OPARTYCH NA RDZENIU UKŁADU KARBAZOLONOWEGO

Milena Szewczyk*, Sławomir Makowiec

Katedra Chemii Organicznej, Politechnika Gdańska, Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
** e-mail: szewczyk.milena.angelika@gmail.com*

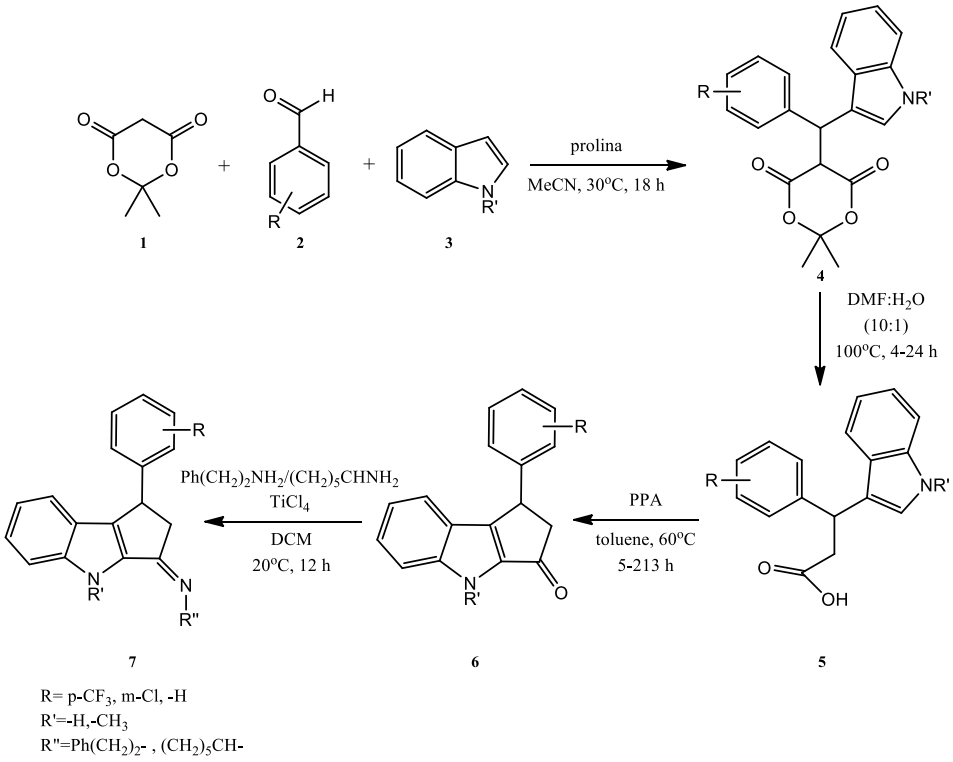
Abstrakt: Odpowiednie *N*-alkilo-1-arylo-1,2-dihydrocyklopenta[b]indolo-3(4*H*)-ylidenoaminy będące potencjalnymi selektywnymi inhibitorami wychwytu zwrotnego serotoniny otrzymano w wyniku ścieżki syntezy składającej się z czterech etapów. Synteza potencjalnych antydepresantów polegała na otrzymaniu 2,2-dimetylo-5-[arylo(heteroarylo)metylo]-1,3-dioksa-4,6-dionów, które po hydrolizie i cyklizacji przeprowadzono w odpowiednie iminy.

Selektywne inhibitory wychwytu zwrotnego serotoniny stanowią klasę leków najczęściej stosowanych w leczeniu zaburzeń depresyjnych. Swoją popularność zawdzięczają wysokiej skuteczności przy jednoczesnym braku znaczących działań niepożądanych w porównaniu z tricyklicznymi lekami przeciwdepresyjnymi oraz inhibitorami oksydazy monoaminowej [1,2].

Dokładny mechanizm działania SSRI nie jest do końca poznany. Przyjmuje się iż cząsteczka inhibitora blokuje działanie białka transportowego, powodując zwiększenie zewnątrzkomórkowego poziomu serotoniny dostępnej do wiązania się z receptorem.[3] Selektywnymi inhibitorami wychwytu zwrotnego serotoniny są znane leki przeciwdepresyjne, takie jak fluoksetyna, citalopram, paroksetyna, sertralina oraz fluwoksamina.

Na podstawie znajomości budowy strukturalnej SSRI oraz opierając się na literaturze chemicznej, opracowaliśmy i przygotowaliśmy nowy ligand dla ludzkiego transportera serotoniny. W celu potwierdzenia działania przeciwdepresyjnego zaprojektowanego leku wykonaliśmy obliczenia metodą dokowania molekularnego w układzie receptor białkowy-ligand, które dały obiecujące wyniki.

W celu otrzymania potencjalnych antydepresantów wykorzystano ścieżkę syntezy składającą się z czterech etapów (Rys. 1.). W pierwszym etapie w wyniku reakcji trójskładnikowej Oikawa-Yonemitsu polegającej na jednoczesnej kondensacji kwasu Meldruma z arylaldehydem oraz indolem otrzymano 2,2-dimetylo-5-[arylo(heteroarylo)metylo]-1,3-dioksa-4,6-diony **4** [4]. Drugi etap syntezy polegał na hydrolizie otrzymanych związków **4** w mieszaninie rozpuszczalników DMF:H_2O. Kolejny etap syntezy polegał na otrzymaniu 1-arylo-1,2-dihydrocyklopenta[b]indol-3(4*H*)-onów **6** przez acylowanie Friedla-Craftsa [5]. W ostatnim etapie syntezy otrzymane karbazolony **6** poddano reakcji aminowania w wyniku czego otrzymano odpowiednie *N*-alkilo-1-arylo-1,2-dihydrocyklopenta[b]indolo-3(4*H*)-ylidenoaminy 7 [6].



Rysunek 1. Synteza *N*-alkilo-1-arylo-1,2-dihydrocyklopenta[b]indolo-3(4H)-ylidenoamin

Literatura:

[1] C. Hiemke, S. Härtter (2000) *Pharmacokinetics of selective serotonin reuptake inhibitors,* Pharmacology & Therapeutics 85:11-28

[2] G. K. Isbister, S. J. Bowe, A. Dawson, I. M. Whyte (2004) *Relative toxicity of selective serotonin reuptake inhibitors (SSRIs) in overdose*, Journal of Toxicology: Clinical Toxicology 42:277-285

[3] D. Hoyer, D. Clarke, J. Fozard, P. Hartig, G. Martin, E. Mylecharane, P. Saxena, P. Humphrey (1994) *International Union of Pharmacology classification of receptors for 5-hydroxytryptamine (Serotonin),* Pharmacological Reviews 46:157–203

[4] Y. Oikawa, H. Hirasawa, O. Yonemitsu (1978) *Meldrum's acid in organic synthesis. 1. A convenient one-pot synthesis of ethyl indolepropionates,* Tetrahedron Letters 19(20):1759-1762

[5] F. Maertens, S. Toppet, G.J. Hoornaert, F. Compernolle (2005) *Incorporation of an indole-containing diarylbutylamine pharmacophore into furo[2,3-a]carbazole ring systems,* Tetrahedron 61:1715-1722

[6] J. Barluenga, A. Jime´nez-Aquino, F. Aznar, C. Valde´s (2009) *Modular Synthesis of Indoles from Imines and o-Dihaloarenes or o-Chlorosulfonates by a Pd-Catalyzed Cascade Process,* Journal of American Chemical Society 131(11):4031-4041

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

WYKORZYSTANIE CIECZY JONOWYCH DO SYNTEZY NOWYCH FOSFINOWYCH LIGANDÓW

Andrea Szpecht[1], Adrian Zając[2], Magdalena Jankowska-Wajda[1], Marcin Śmiglak[1,2], Hieronim Maciejewski[1,2]

[1]*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89B, 61-614 Poznań*
[2]*Fundacja UAM, Poznański Park Naukowo-Technologiczny, Rubież 46, 61-612 Poznań*
**e-mail: andreamu.szpecht@gmail.com*

Abstrakt: Ciecze jonowe to sole, których temperatura topnienia jest niższa niż 100˚C. Dzięki swojej różnorodności w budowie znalazły zastosowanie jako rozpuszczalniki o ciekawych właściwościach, niedostępnych dla związków obojętnych. Właściwości takie jak wysoka polarność, nielotność oraz stabilność termiczna pozwalają na wykorzystanie cieczy jonowych nie tylko jako rozpuszczalników, ale także jako katalizatorów, immobilizatorów kompleksów czy inicjatorów reakcji. Ciecze jonowe posiadające w strukturze kationu ugrupowanie allilowe bądź winylobenzylowe, posiadają wiele ciekawych właściwości, takich jak zwiększona stabilność, ulepszona przetwarzalność, elastyczność i trwałość. Zsyntezowano szereg cieczy jonowych z podstawnikiem allilowym i winylobenzylowym, które zawierają czwartorzędowy kation azotu oraz aniony chlorokowe i *bis*(trifluorometylosulfonylo)amidowe. Owe ciecze jonowe zostały użyte jako substraty w syntezie ligandów fosfinowych.

Ciecze jonowe to sole, których temperatura topnienia jest niższa niż 100˚C. Dzięki swojej różnorodności w budowie znalazły zastosowanie jako rozpuszczalniki o ciekawych właściwościach, niedostępnych dla związków obojętnych [1]. Właściwości takie jak wysoka polarność, nielotność oraz stabilność termiczna pozwalają na wykorzystanie cieczy jonowych nie tylko jako rozpuszczalników, ale także jako katalizatorów, immobilizatorów kompleksów czy inicjatorów reakcji [2]. Ciecze jonowe posiadające w strukturze kationu ugrupowanie allilowe bądź winylobenzylowe, posiadają wiele ciekawych właściwości, takich jak zwiększona stabilność, ulepszona przetwarzalność, elastyczność i trwałość [3].

Ligandy fosfinowe stanowią punkt wyjścia w syntezie kompleksów metali przejściowych (rodu i platyny), które następnie zostaną poddane badaniom aktywności katalitycznej w procesach hydrosililowania olefin poliwodorosiloksanami. Katalizatory zawierające w swojej cząsteczce ciecz jonową okazują się być bardzo dobrym czynnikiem immobilizującym kompleksy metali, dzięki czemu można wytworzyć efektywne heterogenizowane katalizatory procesów hydrosililowania i reakcji pokrewnych. [4]

Celem mojej pracy badawczej jest synteza nowych cieczy jonowych posiadających jon (kation i/lub anion) umożliwiający koordynację do centrum metalu. Ciecze jonowe podzielono na trzy głowne kategorie:

- Ciecze jonowe zawierające kation z atomem fosforu o właściwościach donorujących
- Ciecze jonowe z anionem o właściwościach kompleksujących
- Ciecze jonowe zawierające co najmniej dwa ugrupowania z powyższych

Zsyntezowano szereg cieczy jonowych z podstawnikiem allilowym i winylobenzylowym, które zawierają czwartorzędowy kation azotu oraz aniony chlorokowe i bis(trifluorometylosulfonylo)amidowe. Owe ciecze jonowe zostały użyte jako substraty w syntezie ligandów fosfinowych z użyciem

difenylofosfiny. Przeprowadzono również reakcje z zastosowaniem difenylofosfidu potasu oraz chlorodifenylofosfiny.

Wybrane ligandy fosfinowe zostały wykrzystane do syntezy kompleksów rodu i platyny i wykazały wysoką aktywność katalityczną w procesach hydrosililowania olefin i możliwości wielokrotnego wykorzystania bez utraty aktywności.

Literatura:

[1] M. Smiglak, A. Metlen, R. D. Rogers (2007) *The Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents and Separations to Advanced Materials—Energetic Examples from the Ionic Liquid Cookbook,* Accounts of Chemical Research 40*:*1182-1192

[2] J. P. Hallet, T. Welton (2011) *Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2*, Chemical Reviews 111:3508-3576

[3] O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, M. A. Firestone (2009) *The Design of Polymeric Ionic Liquids for the Preparation of Functional Materials,* Journal of Macromolecular Science: Part C: Polymer Reviews 49:339-360

[4] C. S. Consorti, G. L. P. Aydos, G. Ebeling, J. Dupont (2008) *Ionophilic Phosphines: Versatile Ligands for Ionic Liquid Biphasic Catalysis,* Organic Letters 10:237-240

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

NOWE METODY SYNTEZY NIENASYCONYCH ZWIĄZKÓW BOROORGANICZNYCH NA DRODZE KATALITYCZNEGO HYDROBOROWANIA ALKINÓW W NIEKONWENCJONALNYCH MEDIACH REAKCYJNYCH

Jakub Szyling[1,2]*, Kinga Stefanowska[1,2], Mateusz Klarek[1,2], Tomasz Sokolnicki[1,2], Adrian Franczyk[2], Jędrzej Walkowiak[2]

[1]*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Umultowska 89b, 61-614 Poznań*
[2]*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Centrum Zaawansowanych Technologii, Umultowska 89c, 61-614 Poznań*
** e-mail: j.szyling@amu.edu.pl*

Abstrakt: Katalityczne hydroborowanie alkinów jest prostą i efektywną metodą otrzymywania nienasyconych związków boroorganicznych, które dzięki niskiej toksyczności oraz wysokiej reaktywności są ważnymi reagentami w nowoczesnej syntezie chemicznej. Tym niemniej, literatura przedmiotu dotycząca katalitycznego hydroborowania alkinów w przyjaznych dla środowiska mediach reakcyjnych jest bardzo uboga i odnosi się do kilku przykładów, w których to wzmianki na temat wielokrotnego wykorzystania katalizatora są sporadyczne.
W komunikacie zostaną przedstawione metody syntezy nienasyconych związków boroorganicznych na drodze reakcji katalitycznego hydroborowania alkinów w nowoczesnych mediach reakcyjnych (nadkrytyczny CO_2, ciecze jonowe, poli(glikol etylenowy) przy jednoczesnej eliminacji rozpuszczalników organicznych.

Kataliza homogeniczna bez wątpienia należy do najważniejszych gałęzi współczesnej chemii. Dzięki zastosowaniu kompleksów metali przejściowych jako katalizatorów, w układach tych możliwa jest synteza produktów z bardzo dużą regio-, chemo- i stereoselektywnością przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej wydajności procesu, co często jest nieosiągalne w przypadku katalizy heterogenicznej. Dlatego też procesy prowadzone w warunkach homogenicznych stosowane są do syntezy związków o ściśle określonej strukturze i właściwościach, jak np. będące przedmiotem niniejszego komunikatu, nienasycone związki boroorganiczne, które z kolei są ważnymi blokami budulcowymi w syntezie organicznej [1-3]. Ten rodzaj katalizy boryka się jednak z poważnymi problemami aplikacyjnymi w przemyśle wynikającymi z trudności z rozdziałem kosztownych metali przejściowych od produktu czy też możliwościami wielokrotnego użycia tej samej porcji katalizatora. Ponadto, zachowanie homogeniczności układu wymusza stosowanie toksycznych oraz łatwopalnych rozpuszczalników organicznych, co ma negatywny wpływ na otoczenie. Dlatego też w środowisku akademickim i w koncernach przemysłowych obserwuje się intensywny wzrost zainteresowania opracowaniem takich protokołów syntetycznych, które pozwolą na eliminację lotnych rozpuszczalników organicznych i zastąpienie ich nowymi, przyjaznymi dla środowiska mediami, np.: nadkrytyczny CO_2 ($scCO_2$), ciecze jonowe (CJ) bądź poli(glikole etylenowe) (PEG) oraz zapewnienie skutecznej immobilizacji katalizatora, co umożliwi jego wielokrotne wykorzystanie i ograniczy zanieczyszczenie produktu metalami przejściowymi.
Sprężony (ciekły lub nadkrytyczny CO_2), obok cieczy jonowych, jest najczęściej dyskutowaną alternatywą zielonego rozpuszczalnika dla procesów chemicznych, także tych katalitycznych. Niskie parametry krytyczne (31ºC, 73,8 bar) oraz jego właściwości pośrednie do tych jakie posiadają ciecze (podobna siła rozpuszczalnikowa, gęstość, pojemność cieplna) i gazy (znikome napięcie powierzchniowe, niska lepkość, brak problemów z transferem masy), a także powszechna dostępność, niepalność, brak

toksyczności oraz niski koszt powodują, że CO_2 skupia coraz większą uwagę jako nowoczesny rozpuszczalnik w syntezie chemicznej.

Ciecze jonowe zbudowane z organicznego kationu i organicznego lub nieorganicznego anionu, w przeciwieństwie do $scCO_2$, są polarnymi i nielotnymi substancjami o temperaturze topnienia poniżej 100°C. Ich właściwości fizyczne (temperatura topnienia, gęstość, lepkość, hydrofobowość) mogą być dostosowywane do procesów, w których są wykorzystywane poprzez dobór odpowiedniej pary kation-anion.

Poli(glikole etylenowe) dzięki swoim właściwościom fizyko-chemicznym, znikomej toksyczności i niskiej ceny wykorzystywane są powszechnie w medycynie, biotechnologii, przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym oraz chemicznym. Mimo to, znaczący wzrost zastosowania PEG w reakcjach katalitycznych nastąpił zaledwie 20 lat temu, co było bezpośrednio związane z ogłoszeniem 12 zasad Zielonej Chemii.

Katalityczna addycja wiązania B-H do nienasyconego wiązania C≡C jest prostą i efektywną metodą otrzymywania nienasyconych związków boroorganicznych, które dzięki niskiej toksyczności oraz wysokiej reaktywności są ważnymi reagentami w nowoczesnej syntezie chemicznej. Tym niemniej, literatura przedmiotu dotycząca katalitycznego hydroborowania alkinów w przyjaznych dla środowiska mediach reakcyjnych jest bardzo uboga i odnosi się do kilku przykładów, w których to wzmianki na temat wielokrotnego wykorzystania katalizatora są sporadyczne [4-7].

W komunikacie zostaną przedstawione metody syntezy nienasyconych związków boroorganicznych na drodze reakcji katalitycznego hydroborowania alkinów w nowoczesnych mediach reakcyjnych (nadkrytyczny CO_2, ciecze jonowe, poli(glikol etylenowy) przy jednoczesnej eliminacji rozpuszczalników organicznych. Ponadto, opracowanie zrównoważonych i zielonych procesów hydroborowania poprzez poszukiwanie metod immobilizacji i recyklingu katalizatora, a także wielokrotne użycie tej samej porcji katalizatora dzięki prowadzeniu procesu w systemie reakcji powtórzeniowych zostanie również zaprezentowane.

Podziękowania za wsparcie finansowe dla projektu LIDER Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, numer LIDER/26/527/L-5/13/NCBR/2014.

Literatura:

[1] A. Bonet, H. Gulyas, E. Fernandez (2011) *The Boron Imprint into Combined Catalytic Organic Reactions*, Current Organic Chemistry 15(23): 3908-3927.

[2] J. Szyling, J. Walkowiak (2017) *Effective one-pot synthesis of (E)-poly (vinyl arylenes) via trans-borylation/Suzuki coupling protocol*, Green Processing and Synthesis, 6(3): 301-310.

[3] J. Szyling, A. Franczyk, P. Pawluć, B. Marciniec, J. Walkowiak (2017) *A stereoselective synthesis of (E)-or (Z)-β-arylvinyl halides via a borylative coupling/halodeborylation protocol*, Organic & Biomolecular Chemistry, 15(15): 3207-3215.

[4] J. S. da Costa, R. K. Braun, P. A. Horn, D. S. Lüdtke, A. V. Moro (2016) *Copper-catalyzed hydroboration of propargyl-functionalized alkynes in water*, RSC Advances, 6(65), 59935-59938.

[5] J. J. Juliette, D. Rutherford, I. T. Horváth, J. Gladysz (1999) *Transition metal catalysis in fluorous media: practical application of a new immobilization principle to rhodium-catalyzed hydroborations of alkenes and alkynes*. Journal of the American Chemical Society, 121(12), 2696-2704.

[6] S. Aubin, F. Le Floch, D. Carrie, J. Guegan, M. Vaultier (2002) *Transition-Metal-Catalyzed Hydrosilylation and Hydroboration of Terminal Alkynes in Ionic Liquids*, w: Ionic Liquids. Industrial Applications for Green Chemistry

[7] J. Szyling, A. Franczyk, K, Stefanowska, M. Klarek, H. Maciejewski, J.Walkowiak (2017) *An effective catalytic hydroboration of alkynes in supercritical CO2 under repetitive batch mode,* ChemCatChem. DOI: 10.1002/cctc.201701318R1

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

CIECZE JONOWE ZAWIERAJĄCE GRUPĘ ESTROWĄ W STRUKTURZE KATIONU

Maciej Tobis*, Kamil Czerniak, Agnieszka Biedziak, Damian Kaczmarek, Anna Turguła, Daria Czuryszkiewicz, Tomasz Rzemieniecki

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
**e-mail: maciej.tobis@student.put.poznan.pl*

Abstrakt: Niniejsza praca została poświęcona syntezie nowych cieczy jonowych zawierających grupę estrową w strukturze kationu i posiadających anion herbicydowy lub bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy. Zakres pracy obejmował syntezę, badanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych cieczy jonowych oraz sprawdzenie ich potencjalnego zastosowania.

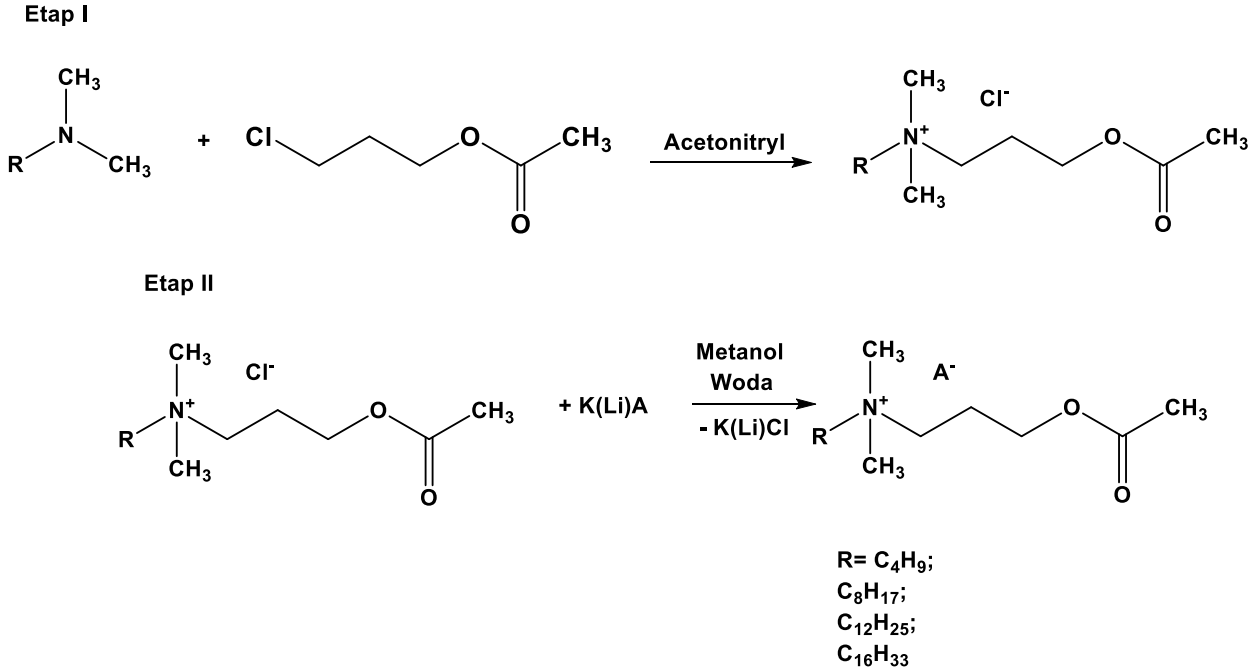
Ciecze jonowe (z ang. ionic liquids – ILs) są to związki chemiczne, posiadające budowę jonową oraz składające się najczęściej z kationu organicznego i anionu o charakterze organicznym lub nieorganicznym. Związki te charakteryzują się temperaturą topnienia poniżej temperatury wrzenia wody. [1]. Wśród czwartorzędowych soli można wyróżnić protonowe (ang. protic ionic liquids – PILs) i aprotonowe (ang. aprotic ionic liquids – AILs) ciecze jonowe. AILs charakteryzują się grupami organicznymi przyłączonymi do atomu centralnego, podczas gdy PILs, oprócz grup organicznych posiadają przynajmniej jeden atom wodoru przyłączony do atomu centralnego. Do najczęściej występujących anionów nieorganicznych zaliczamy aniony proste, a wśród nich azotany, siarczany(VI), tetrafluoroborany. Najczęściej opisywane w literaturze aniony organiczne to: mrówczan, octan, trichlorooctan, trifluorooctan, cytrynian, mleczan, benzoesan, salicylan. W anionach organicznych ładunek ujemny usytuowany jest przeważnie na atomie tlenu lub azotu [2-4]. Ciecze jonowe zawdzięczają swoje zainteresowanie unikatowym właściwościom, które można modyfikować wedle własnych potrzeb poprzez właściwy dobór kationu i anionu na etapie projektowania.

Ciecze jonowe zawierające grupę estrową charakteryzują się wyższą biodegradowalnością i wyższą lepkością w porównaniu z ich odpowiednikami zawierającymi prosty łańcuch alkilowy.[5] Badania toksyczności wykazują znacznie mniejszą toksyczność w wyniku wprowadzenia grupy estrowej [6]. Dodatkowo, powoduje ona podwyższenie wartości napięcia powierzchniowego w porównaniu z cieczami jonowymi zawierającymi prosty łańcuch alkilowy. Dodatkowo, imidazoliowe i pirydyniowe ILs zawierające wiązanie estrowe wykazują podobną lub nieco wyższą aktywność przeciwbakteryjną przeciwko bakteriom Gram-dodatnim i Gram-ujemnym oraz lepsze właściwości przeciwgrzybiczne w porównaniu z cieczami jonowymi zawierającymi prosty łańcuch alkilowy [7].

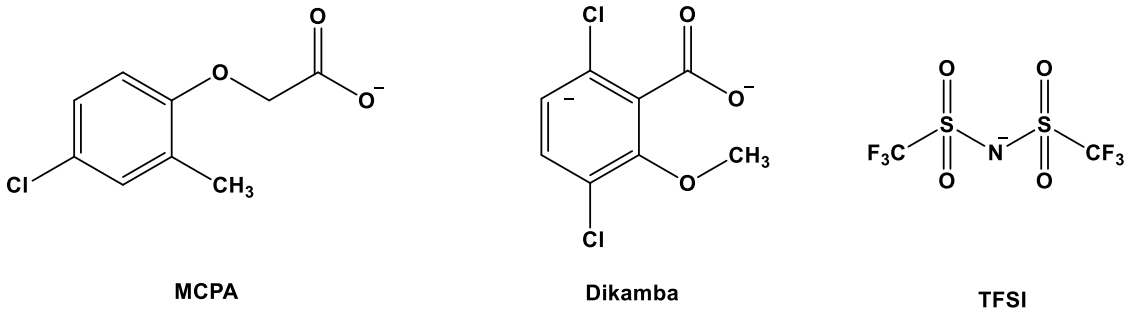
Jednym z najpopularniejszych zastosowań jest wykorzystanie cieczy jonowych w syntezie, w której mogą pełnić rolę zarówno rozpuszczalnika jak i katalizatora. W przeciwieństwie do klasycznych rozpuszczalników organicznych, ciecze jonowe są nielotne i niepalne, dzięki czemu są ich bezpieczną alternatywą. Ciecze jonowe zostały z powodzeniem zastosowane w reakcjach Friedla-Craftsa, Diesla-Aldera, kondensacji Mannicha, sprzęgania Hecka, krakingu, polimeryzacji, izomeracji, dimeryzacji i oligomeryzacji, a także w reakcjach redoks, biokatalizy i wielu innych [8].

Celem pracy była synteza dotąd nieopisanych w literaturze cieczy jonowych zawierających grupę estrową w kationie i aniony pochodzące od kwasu (4-chloro-2-metylofenoksy)octowego, kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego oraz *bis*(trifluoro-metylosulfonylo)imidku.

Prekursory cieczy jonowych otrzymano stosując reakcję Menschutkina (Rys. 1.), która polegała na czwartorzędowaniu dpowiedniej alkilodimetyloaminy wybranym czynnikiem czwartorzędowym – octanem 3-chloropropylu. Proces czwartorzędowania prowadzono w temperaturze 70°C z zastosowaniem acetonitrylu jako środowiska reakcji. Otrzymano cztery czwartorzędowe chlorki amoniowe, będące ciałami stałymi.



Rysunek 1. Reakcja otrzymywania czwartorzędowych chlorków amoniowych (etap I) oraz cieczy jonowych (etap II).



Rysunek 2. Struktura anionów otrzymanych cieczy jonowych.

Zastosowane w syntezie aniony (Rys. 2.) pochodziły od kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA) i kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego (Dikamba). Przeprowadzono reakcję wymiany anionu pomiędzy solą potasową jednego z wyżej wymienionych kwasów herbicydowych, a opowiednim chlorkiem. Syntezę cieczy jonowych zawierających anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy (TFSI) przeprowadzono w wodzie, z której produkt ekstrahowano po zakończeniu reakcji za pomocą octanu etylu. Strukturę oraz czystość związku potwierdzono za pomocą analizy widm magnetycznego rezonansu jądrowego (^{1}H NMR) oraz węglowego (^{13}C NMR).

Wszystkie otrzymane ciecze jonowe dobrze rozpuszczały się w metanolu, DMSO, izopropanolu oraz acetonie. Z kolei żadna z otrzymanych cieczy nie rozpuszcza się w heksanie. W przypadku herbicydowych cieczy jonowych rozpuszczalność w wodzie rosła wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego. Wśród otrzymanych związków większą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach polarnych charakteryzowały się ciecze jonowe zawierające anion pochodzący od kwasu MCPA. Wszystkie związki zawierające TFSI wykazały silną hydrofobowość oraz całkowitą nierozpuszczalność w przypadku

rozpuszczalników niepolarnych: toluen i heksan. Natomiast były rozpuszczalnie w acetonitrylu, octanie etylu oraz chloroformie (za wyjątkiem podstawnika C4).

Gęstości otrzymanych herbicydowych cieczy jonowych z anionem MCPA w temperaturze 20ºC mieści się w zakresie od 1,07 g/cm^3 do 1,17 g/cm^3. W przypadku cieczy jonowych z anionem bis(frifluorometyloulfonylo)imidkowym gęstość, w temperaturze 20 ºC wynosi od 1,20 g/cm^3 do 1,41 g/cm^3. Z przeprowadzonego badania można wnioskować, że wartość gęstości cieczy jonowych zależy od struktury anionu. Okazuje się, że herbicydowe ciecze jonowe wykazują większą gęstość, aniżeli ciecze jonowe z anionem bis(trifluorometylosulfonuly)imidowym.

Wyraźny wpływ na gęstość ma rodzaj kationu wchodzącego w skład danej cieczy jonowej. Istnieje wyraźny wpływ liczby atomów węgla znajdujących się w łańcuchu alkilowym kationu. Zaobserwowano spadek gęstości, podczas gdy liczba atomów węgla w łańcuchu alkilowym wzrasta.

Wszystkie otrzymane amoniowe ciecze jonowe zawierające anion *bis*(trifluorometylosulfonylo)imidkowy charakteryzują się współczynnikiem refrakcji mieszczącym się w zakresie 1,423-1,439 w temperaturze pokojowej, natomiast wartości współczynnika refrakcji cieczy jonowych zawierających anion MCPA są od 1,5 do 1,52. Otrzymane różnice w wartościach pomiarów dowodzą, że na te wartości ma wpływ liczba atomów węgla w łańcuchu alkilowym, wchodzących w skład kationu. Na powyższych wykresach można zauważyć wzrost wartości współczynnika refrakcji, podczas gdy długość łańcucha alkilowego wzrasta. Przeprowadzone pomiary współczynnika refrakcji wykazują liniową zależność dla wszystkich badanych związków w danym zakresie temperaturowym.

Literatura:

[1] J. Holbrey, K. R. Seddon (1999) *Ionic Liquids*, Clean Products and Processes 1:223-236
[2] J. Pernak (2010) *Ciecze jonowe jako związki wielofunkcyjne*, Przemysł Chemiczny 89(11):1499-1503
[3] S. Steudte, J. Neumann, U. Bottin-Weber, M. Diedenhofen, J. Arning, P. Stepnowska, S. Stolte (2012) *Hydrolysis study of fluoroorganic and cyano-based ionic liquid anions - consequences for operational safety and environmental stability*, Green Chemistry 14:2474-2483
[4] J. Pernak (2003) *Ionic liquids. Compounds for the 21st century*, Przemysł Chemiczny 82(8-9):521-524.
[5] Y. De Gaetano, A. Mohamadou, S. Boudesocque, J. Hubert, R. Plantier-Royon, L. Dupont (2015) *Ionic liquids derived from esters of Glycine Betaine: Synthesis and characterization*, Journal of Molecular Liquids 207:60-66
[6] S. Morrissey, B. Pegot, D. Coleman, M. T. Garcia, D. Ferguson, B. Quilty, N. Gathergood (2009) *Biodegradable, non-bactericidal oxygen-functionalised imidazolium esters: A step towards 'greener' ionic liquids*, Green Chemistry 11:475-483
[7] M. T. Garcia, I. Ribosa, L. Perez, A. Manresa, F. Comelles (2013) *Aggregation Behavior and Antimicrobial Activity of Ester-Functionalized Imidazolium- and Pyridinium-Based Ionic Liquids in Aqueous Solution*, Langmuir 29:2536-2545
[8] P. Wasserscheid, T. Welton (2008) *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

REAKCJE IZOMERYZACJI W ŚRODOWISKU AMINOKWASOWYCH CIECZY JONOWYCH

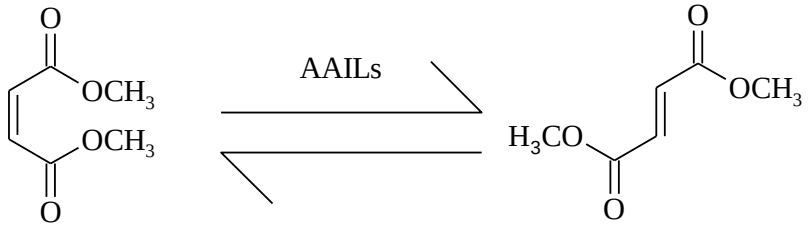
Jadwiga Tołpa, Paula Ossowicz*

Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
al. Piastów 17, 70-310 Szczecin
** e-mail: possowicz@zut.edu.pl*

Abstrakt: Przedstawiono wyniki reakcji izomeryzacji maleinianu dimetylu do fumaranu dimetylu z wykorzystaniem aminokwasowych cieczy jonowych jako organokatalizatorów. Zbadano wpływ budowy aminokwasowej cieczy jonowej i warunków prowadzenia reakcji, w tym temperatury i czasu reakcji, na wydajność izomeryzacji. Do badań zastosowano sól benzalkoniową, didecylodimetyloamoniową dodecylotrimetyloamoniową, heksadecylotrimetyloamoniową, tributylometyloamoniową, 1-etylo-3-metyloimidazoliową i 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowym L-leucyny oraz sole tetrabutyloamoniowe L-leucyny, L-tryptofanu, L-metioniny, L-waliny, L-histydyny i L-izoleucyny. Na podstawie otrzymanych wyników badań wyznaczono najkorzystniejsze warunki prowadzenia reakcji izomeryzacji.

Aminokwasowe ciecze jonowe (ang. Amino Acid Ionic Liquids - AAILs) to nietoksyczne i bioodnawialne związki o budowie jonowej. Związki te posiadają w swojej strukturze kation lub anion pochodzący od naturalnie występującego aminokwasu. Naturalne pochodzenie tych cieczy jonowych niesie ze sobą takie korzyści jak użycie surowców odnawialnych i wzrost biodegradowalności. Do syntezy AAILs mogą zostać wykorzystane zarówno aminokwasy naturalnie występujące w przyrodzie, jak również aminokwasy syntetyczne. Aminokwasy zawierają w swojej cząsteczce co najmniej dwie grupy funkcyjne: aminową oraz karboksylową. Ta unikalna budowa tych związków umożliwia wykorzystanie ich jako surowców do otrzymywania funkcjonalnych cieczy jonowych [1]. AAILs są stosowane, przede wszystkim jako związki pośrednie do syntezy peptydów, chiralne rozpuszczalniki oraz jako materiały funkcjonalne. Ich zdolność do tworzenia wiązania wodorowego znalazła zastosowanie do rozpuszczania biomateriałów, w tym celulozy [2]. Ostatnie doniesienia literaturowe wskazują, że można stosować AAILs również jako absorbenty dwutlenku węgla [3]. Spotyka się także informacje o możliwości zastosowania tych związków, jako alternatywy dla typowych rozpuszczalników organicznych, na przykład w reakcjach syntezy asymetrycznej. Przykładem reakcji, w której znalazły zastosowanie jest cykloaddycja [4+2] [4]. Aminokwasowe ciecze jonowe stosowane są także jako katalizatory w wielu reakcjach chemicznych, np. asymetrycznej addycji Michaela [5] czy reakcji Knoevenagla [6].

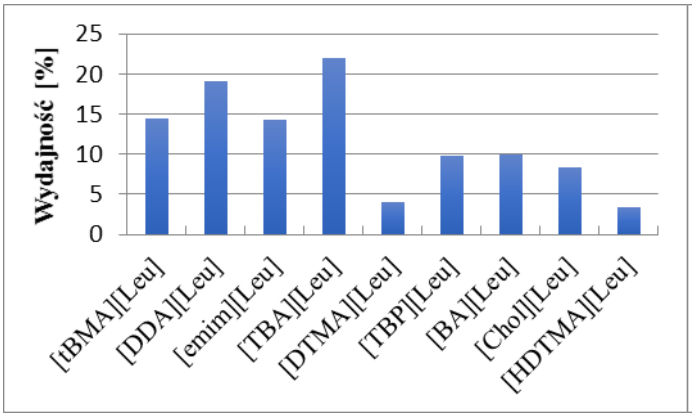
Celem prezentowanych badań było zastosowanie cieczy jonowych z grupy aminokwasowych cieczy jonowych jako organokatalizatorów w reakcji izomeryzacji maleinianu dimetylu do fumaranu dimetylu (Rys. 1.).



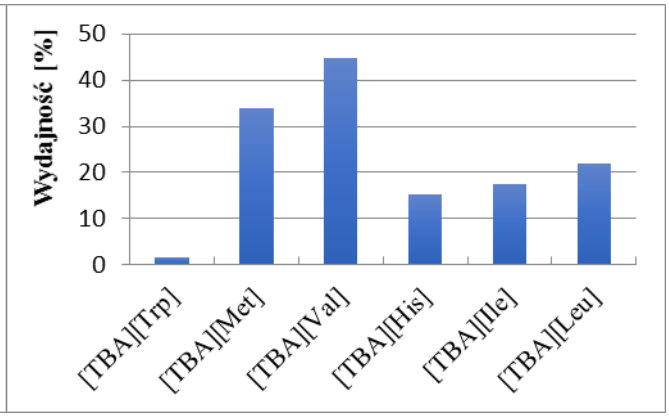
Rysunek 1. Reakcja izomeryzacji maleinianu dimetylu do fumaranu dimetylu w obecności aminokwasowej cieczy jonowej

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono aktywność katalityczną aminokwasowych cieczy jonowych w reakcji izomeryzacji maleinianu dimetylu do fumaranu dimetylu. W porównaniu do reakcji prowadzonej bez użycia katalizatora, gdzie nie uzyskano pożądanego produktu nawet po 168 godzinach, w obecności AAILs osiągnięto wydajności wynoszące od 1,65% do 58,42% w zależności od zastosowanych parametrów.

Określono wpływ rodzaju kationu i anionu cieczy jonowej na wydajność izomeryzacji. Badania wpływu kationu prowadzono dla cieczy z anionem L-leucynianowy. Zastosowano następujące kationy: benzalkoniowy [BA], didecylodimetyloamoniowy [DDA], dodecylotrimetyloamoniowy [DTMA], heksadecylotrimetyloamoniowy [HDTMA], tributylometyloamoniowy [tBMA], 1-etylo-3-metyloimidazoliowy [EMIM] i 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy [Chol]. Wpływ rodzaju anionu wyznaczono dla cieczy z kationem tetrabutyloamoniowym. Do badań wytypowano następujące aniony: L-leucynian [L-Leu], L-tryptofanian [L-Trp], L-metioninian [L-Met], L-walinian [L-Val], L-histydynian [L-His] i L-izoleucynian [L-Ile]. Wszystkie reakcje prowadzono w temperaturze otoczenia przez 1 godzinę, przy 5% udziale katalizatora. Wyniki przedstawiono na Rys. 2. i 3.

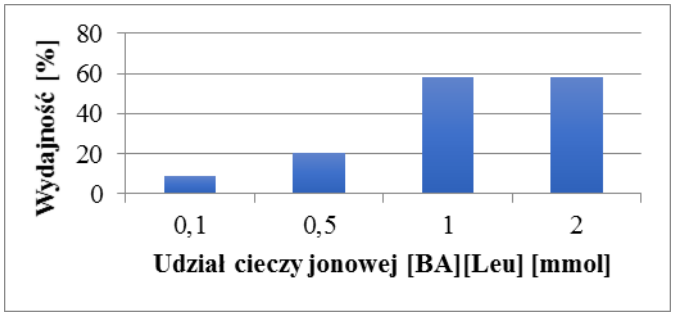


Rysunek 2. Zależność wydajności izomeryzacji maleinianu dimetylu do fumaranu dimetylu od budowy kationu cieczy jonowej

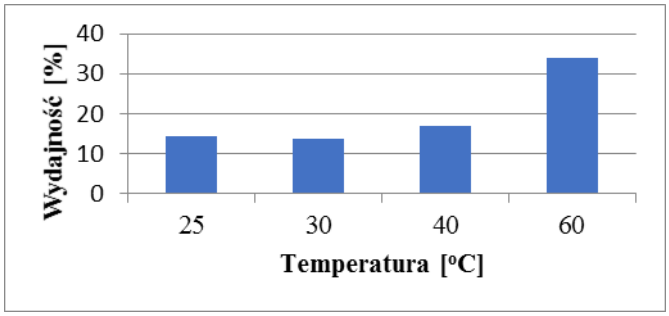


Rysunek 3. Zależność wydajności izomeryzacji maleinianu dimetylu do fumaranu dimetylu od rodzaju anionu cieczy jonowej

Zbadano także wpływ udziału cieczy jonowej na wydajność izomeryzacji maleinianu dimetylu do fumaranu dimetylu. Do badań zastosowano L-leucynian benzalkoniowy. Określono również wpływ temperatury na wydajność izomeryzacji maleinianu dimetylu do fumaranu dimetylu. Badania przeprowadzono w temperaturze 25, 30, 35, 40 i 60°C. W wyższych temperaturach istnieje ryzyko rozłożenia cieczy jonowych dlatego nie prowadzono reakcji w temperaturach powyżej 60°C. Wyniki zaprezentowano na Rys. 4. i 5.



Rysunek 4. Wpływ udziału cieczy jonowej na wydajność izomeryzacji



Rysunek 5. Zależność wydajności izomeryzacji od temperatury

Wykazano, że budowa cieczy jonowej wpływa na reakcję izomeryzacji. Aktywność aminokwasowych cieczy jonowych, określana wydajnością produktu maleje w zależności od zastosowanego kationu w szeregu:

[TBA]>[DDA]>[tBMA]>[BA]>[TBP]>[Chol]>[DTMA]>[HDTMA]

Anion cieczy jonowej również wpływa na reakcję izomeryzacji. Aktywność aminokwasowych cieczy jonowych, określana wydajnością produktu maleje w zależności od zastosowanego anionu w szeregu:

[L-Val]>[L-Met]>[L-Leu]>[L-Ile]>[L-His]>[L-Trp]

Na podstawie przedstawionego szeregu ustalono, że korzystniej stosować anion zawierający podstawniki alifatyczne (L-Met, L-Val, L-Ile, L-Leu). W wyniku reakcji katalizowanych AAILs pochodnymi aminokwasów alifatycznych uzyskano wyższe wydajności w porównaniu z anionami zawierającymi podstawniki aromatyczne takimi jak pierścień indolu (L-Trp) czy pierścień imidazoliowy (L-His).

Na podstawie otrzymanych wyników badań wytypowano najkorzystniejsze warunki prowadzenia izomeryzacji maleinianu dimetylu do fumaranu dimetylu w środowisku aminokwasowych cieczy jonowych. Ustalono, że najkorzystniej prowadzić reakcję z zastosowaniem ok. 30% udziału molowego cieczy jonowej z kationem [TBA] i anionem [L-Val]. A reakcję powinno prowadzić się w temperaturze 60°C przez 6-24 godzin.

Literatura:

[1] H. Gao, Y. Zhang, H. Wang, J. Liu, J. Chen (2010) Theoretical study on the structure and cation-anion interaction of amino acid cation based amino acid ionic liquid [Pro]+[NO_3]- , The Journal of Physical Chemistry A 114(37):10243-10252

[2] Y. Jiang, G. Wang, Z. Zhou, Y. Wu, J. Geng and Z. Zhang (2008) Tetraalkylammonium amino acids as functionalized ionic liquids of low viscosity, Chemical Communications 4:505-507

[3] J. Zhang, S. Zhang, K. Dong, Y. Zhang, Y. Shen, X. Lv (2006) Supported absorption of CO2 by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids, Chemistry - A European Journal 12(15):4021-4026

[4] G.H. Tao, L. He, W.S. Liu, L. Xu, W. Xiong, T. Wang, Y. Kou (2006) Preparation, characterization and application of amino acid-based green ionic liquids, Green Chemistry 8(7):639-646

[5] Y. Qian, S. Xiao, L. Liu, Y. Wang (2008) A mild and efficient procedure for asymmetric Michael additions of cyclohexanone to chalcones catalyzed by an amino acid ionic liquid, Tetrahedron: Asymmetry 19(13):1515-1518

[6] P. Ossowicz, Z. Rozwadowski, M. Gano, E. Janus (2016) Effiient method for Knoevenagel condensation in aqueous solution of amino acis ionic liquids (AAILs), Polish Journal of Chemical Technology 18(4):90-95

BIOMATERIAŁY I NANOMATERIAŁY - POSTER

WŁAŚCIWOŚCI FOTOKATALITYCZNE I ANTYBAKTERYJNE HYBRYD TiO_2-ZnO

Adam Kubiak[1,*], Katarzyna Siwińska-Stefańska[1], Sonia Szymanowska[1], Anna Dobrowolska[2], Katarzyna Czaczyk[2], Teofil Jesionowski[1]

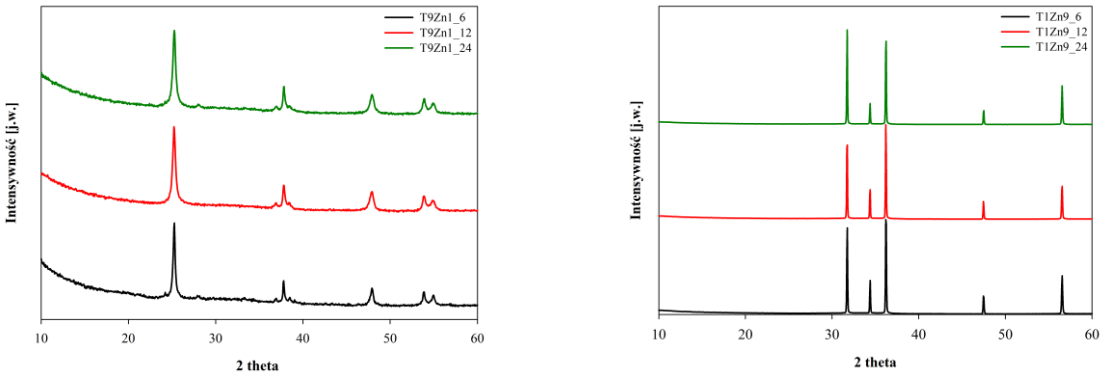
[1] *Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2] *Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy, ul. Wojska Polskiego 48, 60-627 Poznań*
**e-mail: adam.l.kubiak@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Kluczowym elementem badań była synteza innowacyjnych materiałów hybrydowych TiO_2-ZnO, wykorzystując założenia metody hydrotermalnej. Badania obejmowały dobór optymalnych warunków prowadzenia procesu (zastosowana baza surowcowa, stosunek molowy poszczególnych komponentów, temperatura i czas obróbki hydrotermalnej) w celu uzyskania produktów o ściśle zdefiniowanych właściwościach fizykochemicznych (strukturze krystalicznej oraz morfologii). Utylitarnym celem badań była ocena aktywności fotokatalitycznej materiałów hybrydowych TiO_2-ZnO w rozkładzie Rodaminy B *(C.I. Basic Violet 10)* oraz właściwości antybakteryjnych syntezowanych materiałów wobec bakterii *Bacillus subtilis, Escherichia coli, Bacillus cereus* i *Bacillus licheniformis.*

Nieustający postęp technologiczny prowadzi do ciągłego rozwoju prac nad otrzymywaniem zaawansowanych, funkcjonalnych materiałów o unikalnych właściwościach fizykochemicznych. Wśród tych materiałów na szczególną uwagę zasługują układy hybrydowe na bazie ditleneku tytanu i tlenek cynku, ze względu na ich nietoksyczność, znaczną aktywność bakteriobójczą oraz wysoką aktywność fotokatalityczną, które to w dużym stopniu warunkują ich szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Dzięki wysokiej aktywności fotokatalitycznej oraz antybakteryjnej układy zawierające w swojej strukturze TiO_2 i ZnO wykorzystywane są m.in. do produkcji materiałów samoczyszczących i samosterylizujących, jako elementy filtrów powietrza, czy w remediacji wód i gruntów [1-3]. Obecnie dostępnych jest wiele metod otrzymywania układów hybrydowych TiO_2-ZnO, które to w istotny sposób determinują właściwości fizykochemiczne produktu końcowego. Spośród wielu technik syntezy na szczególną uwagę zasługuje metoda hydrotermalna, która poprzez stymulację temperatury i ciśnienia, umożliwia otrzymanie materiałów o zdefiniowanej dyspersji, morfologii oraz strukturze krystalicznej. Dodatkowo metoda hydrotermalna umożliwia kontrolę wzrostu krystalitów, co pozwala na wyeliminowanie zjawiska aglomeracji i tworzenia się niejednorodnych cząstek. Jednocześnie poprzez monitorowanie parametrów reakcji, takich jak czas trwania syntezy i temperatury, otrzymuje się produkty czyste i homogeniczne. Ponadto metoda hydrotermalna jest obecnie jedną z najważniejszych technik wytwarzania nowoczesnych materiałów do wielu dziedzin nauki, jak elektronika, optoelektronika, kataliza, ceramika czy medycyna [4-5].

Nadrzędnym celem realizowanych badań była synteza zaawansowanych układów hybrydowych zawierających w swojej strukturze ditlenek tytanu oraz tlenek cynku, z wykorzystaniem założeń metody hydrotermalnej (T=160 °C, czas – 6, 12 i 24 h). W przeprowadzonych badaniach wykorzystano tetraizopropanolan tytanu (TTIP) jako prekursor ditlenku tytanu oraz dwuwodny octan cynku jako prekursor tlenku cynku. W celu osiągnięcia założonego pH układu reakcyjnego zastosowano 1M roztwór wodorotlenku sodu. Kluczowym elementem realizowanych badań była ocena właściwości fotokatalitycznych otrzymanych układów hybrydowych w fotokatalitycznym usuwaniu wybranego zanieczyszczenia organicznego z modelowego roztworu wodnego oraz właściwości antybakteryjnych

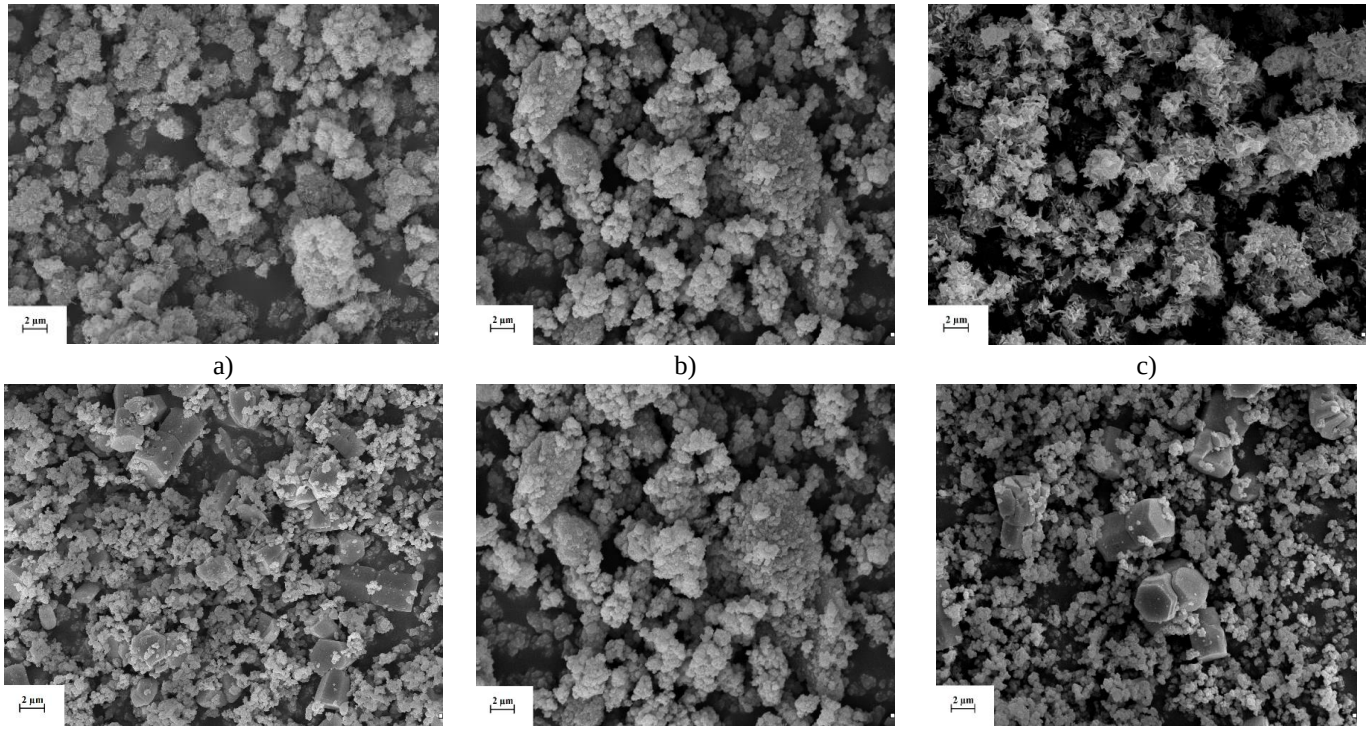
syntezowanych materiałów wobec wybranych szczepów bakterii (Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych).



a) b)

Rysunek 1. Dyfraktogramy układów hybrydowych TiO_2-ZnO otrzymanych przy stosunku molowym TiO_2:ZnO: a) 9:1 i b) 1:9.

Na podstawie analiza rentgenograficznej wytworzonych układów hybrydowych dowiedziono, że odpowiednio dobrany stosunek molowy prekursorów oraz czas trwania obróbki hydrotermalnej pozwala uzyskać materiały o ściśle zdefiniowanej strukturze krystalicznej. Otrzymane rentgenogramy potwierdzają obecność pasm dyfrakcyjnych charakterystycznych zarówno dla ditlenku tytanu (o strukturze anatazu), jak i tlenku cynku (o strukturze wurcytu). Ponadto, rezultaty analizy rentgenograficznej jednoznacznie potwierdziły, że wzrost udziału molowego tlenku cynku powoduje zahamowanie formowania się struktury krystalicznej ditlenku tytanu (rys. 1).



a) b) c)

d) e) f)

Rysunek 2. Zdjęcia SEM układów hybrydowych TiO_2-ZnO otrzymanych przy stosunku molowym TiO_2:ZnO: a) 9:1 (6 h), b) 9:1 (12 h), c) 9:1 (24 h), d) 1:9 (6 h), e) 1:9 (12 h) i f) 1:9 (24 h).

Z kolei na podstawie analizy rezultatów skaningowej mikroskopii elektronowej wykazano, że otrzymane materiały charakteryzują się zróżnicowaną wielkością cząstek z wyraźną tendencją do ich aglomeracji. Dodatkowo zaobserwowano, że wzrost udziału molowego tlenku cynku powoduje

kształtowanie się cząstek heksagonalnych. Stwierdzono ponadto, że wraz ze wzrostem czasu trwania obróbki hydrotermalnej maleje rozmiar wielkości cząstek syntezowanych produktów (rys. 2).

Tabela 1. Aktywność fotokatalityczna układów hybrydowych TiO_2-ZnO

Oznaczenie próbki	Czas procesu [min]										
	Adsorpcja	Fotokataliza									
	30	5	10	20	30	45	60	90	120	150	180
	Wydajność usunięcia barwnika [%]										
T9Zn1_6	10,2	10,6	10,8	20,4	24,6	32,1	41,2	57,5	67,8	78,7	84,1
T9Zn1_12	9,0	11,2	14,9	25,2	34,7	45,4	55,9	70,9	81,2	87,5	95,8
T9Zn1_24	9,5	10,9	14,9	20,5	27,4	38,6	48,2	57,7	72,2	81,8	88,3
T1Zn9_6	5,5	5,6	5,9	6,1	8,7	10,9	13,3	17,7	24,8	28,5	36,7
T1Zn9_12	11,8	13,8	19,7	20,4	23,6	28,5	34,7	45,0	54,7	63,5	68,8
T1Zn9_24	10,7	12,0	13,6	16,9	20,7	25,3	30,0	39,0	50,4	60,5	62,4

Tabela 2. Aktywność antybakteryjna materiałów hybrydowych TiO_2-ZnO

Oznaczenie próbki	Strefa zahamowania wzrostu mikroorganizmów wskaźnikowych [mm]			
	Bacillus subtilis	***Escherichia coli***	***Bacillus .licheniformis***	***Bacillus cereus***
T1Zn9_6	21/21/20	14/14/14	19/19/18	22/22/21
T1Zn9_12	20/21/21	15/15/15	20/20/20	24/23/23
T1Zn9_24	22/21/21	15/16/15	21/20/20	18/19/18
Tetracyklina (K)	28/27/27	20/20/19	29/28/29	28/27/27
Odległość mierzona od środka pastylki/krążka antybiotyku do granicy strefy zahamowania wzrostu				

Badania mające na celu określenie właściwości fotokatalitycznych układów hybrydowych TiO_2-ZnO dowiodły, że otrzymane materiały są efektywnymi fotokatalizatorami w procesie degradacji zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych, takich jak Rodamina B *(C.I. Basic Violet 10).* Najwyższą wydajność fotodegradacji zaobserwowano dla układu hybrydowego otrzymanego przy stosunku molowym TiO_2:ZnO=9:1 i poddanego obróbce hydrotermalnej przez 24 h (tabela 1). W celu określenia właściwości biobójczych materiałów TiO_2-ZnO przeprowadzono testy antybakteryjne z wykorzystaniem bakterii Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych, stosując jako próbę kontrolną tetracyklinę. Uzyskane rezultaty aktywności antybakteryjnej jednoznacznie wskazują, że układy hybrydowe otrzymane przy stosunku molowym TiO_2:ZnO=1:9 charakteryzują się dobrymi właściwościami antybakteryjnymi, zarówno wobec bakterii Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych. Obserwuje się wyraźną strefę zahamowania wzrostu bakterii w przypadku wszystkich syntezowanych układów (tabela 2).

Podziękowania: Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DSPB/0706/2017.

Literatura:

[1] R.S. Mane, W.J. Lee, H.M. Pathan, S.H. Han (2008), *Nanocrystalline TiO_2/ZnO thin films: Fabrication and application to dye-sensitized solar cells*, The Journal of Physical Chemistry B, 109:24254-24259

[2] W.L. Kostedt, A.A. Ismail, D.W. Mazyck (2008), *Impact of heat treatment and composition of ZnO-TiO_2 nanoparticles for photocatalytic oxidation of an azo dye*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 47:1483-1487

[3] J. Deng, B. Yu, Z. Lou, L. Wang, R. Wang, T. Zhang (2013), *Facile synthesis and enhanced ethanol sensing properties of the brush-like ZnO-TiO_2 heterojunctions nanofibers*, Sensors and Actuators B, 184:21-26

[4] Z.H. Yuan, C.C Tang, S.S. Fan (2001), *Optical absorption of sol-gel derived ZnO/TiO_2 nanocomposite film*, Chinese Physics Letters, 11:1520-1522

[5] C.M. Firdaus, M.S.B. Shah Rizam, M. Rusop, S.R. Hidayah (2012), *Characterization of ZnO and ZnO:TiO_2 thin films prepared by sol-gel spray-spin coating technique*, Procedia Engineering, 41:1367-1373

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

ZASTOSOWANIE TECHNIKI IL-USA-DLLME DO WZBOGACANIA AMIN AROMATYCZNYCH W PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH

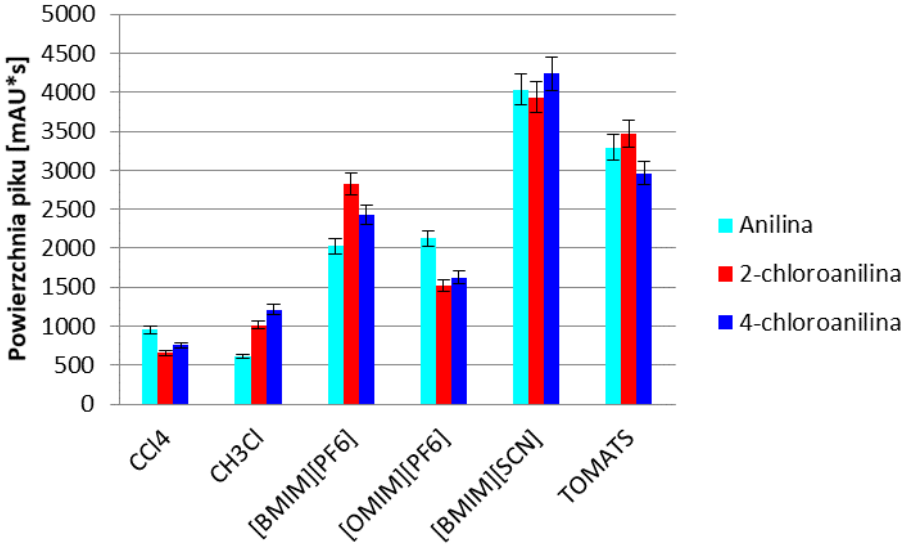
Justyna Werner

Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: justyna.werner@put.poznan.pl

Abstrakt: Aminy aromatyczne, takie jak anilina, 2-chloroanilina, 4-chloroanilina, 1-naftyloamina, 4-toluidyna, działają toksycznie na człowieka, nawet w bardzo małych stężeniach. Do wzbogacenia śladowych ilości amin aromatycznych stosowane są techniki mikroekstrakcji, m.in.: dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz (DLLME, *dispersive liquid - liquid microextraction*).
Celem prowadzonych badań było wzbogacenie aniliny, 2-chloroaniliny oraz 4-chloroaniliny techniką opartą na cieczy jonowej, wspomaganą ultradźwiękami, dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (IL-USA-DLLME, *ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction*), a następnie rozdzielenie i oznaczenie analitów techniką LC-UV. Niewątpliwą zaletą opracowanej metody jest usunięcie z etapu ekstrakcji lotnych rozpuszczalników organicznych, zmniejszenie objętości ekstrahenta oraz dzięki zastosowaniu ultradźwięków skrócenie czasu ekstrakcji. Poprawność opracowanej metody analitycznej potwierdzono uzyskując odzysk w przedziale 89,5-97,0%.

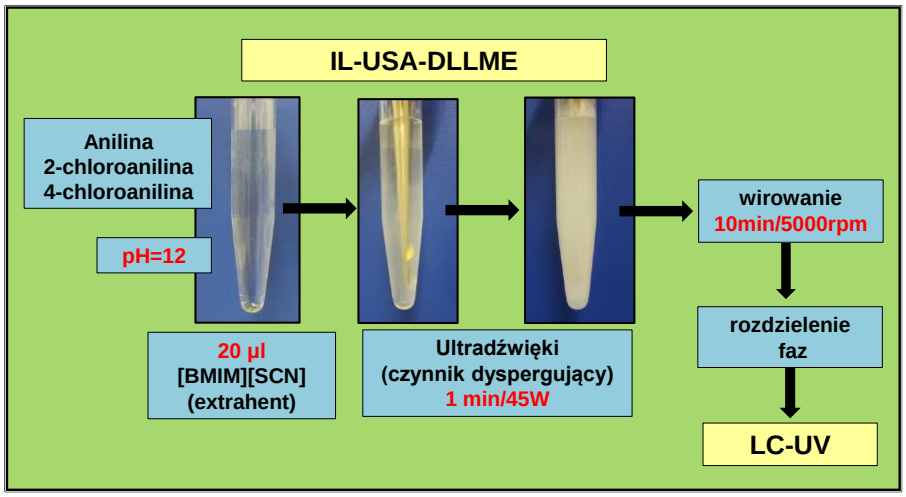
Aminy aromatyczne, takie jak anilina, 2-chloroanilina, 4-chloroanilina, 1-naftyloamina, 4-toluidyna, działają toksycznie na człowieka, nawet w bardzo małych stężeniach. Głównymi źródłami zanieczyszczenia środowiska aminami aromatycznymi są: przemysł gumowy, produkcja barwników i pestycydów oraz przemysł farmaceutyczny.
Do wzbogacenia śladowych ilości amin aromatycznych stosowane są techniki mikroekstrakcji, takie jak: dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz (DLLME, *dispersive liquid - liquid microextraction*), mikroekstrakcja do pojedynczej kropli (SDME, *single drop microextraction*), mikroekstrakcja przez membranę do fazy ciekłej (HF-LPME, *hollow fiber liquid phase microextraction*) oraz mikroekstrakcja do fazy stałej (SPME, *solid phase microextraction*).
Technika DLLME polega na dodaniu ekstrahenta oraz rozpuszczalnika dyspergującego do próbki wodnej. Rozpuszczalnik dyspergujący powoduje rozproszenie ekstrahenta w całej objętości próbki, a powierzchnia kontaktu między fazami jest większa niż w innych technikach. Rozdzielenie fazy organicznej (ekstrahenta) od fazy wodnej (próbki) następuje przez odwirowania. Następnie pobiera się fazę ekstrahenta z analitami do oznaczania wybraną techniką analityczną.
W technice DLLME coraz częściej stosuje się jako ekstrahenty ciecze jonowe, zamiast lotnych rozpuszczalników organicznych. Ponadto, zastosowanie ultradźwięków jako czynnika dyspergującego znacznie skraca czas ekstrakcji.
Celem prowadzonych badań było wzbogacenie aniliny, 2-chloroaniliny oraz 4-chloroaniliny techniką opartą na cieczy jonowej, wspomaganą ultradźwiękami, dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (IL-USA-DLLME, *ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction*), a następnie rozdzielenie i oznaczenie analitów techniką LC-UV.
W celu określenia optymalnych warunków wzbogacania aniliny, 2-chloroaniliny i 4-chloroaniliny technikę DLLME prowadzono zmieniając kolejno: rodzaj ekstrahenta (lotne rozpuszczalniki organiczne: CCl_4, chloroform oraz ciecze jonowe: heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [BMIM][PF_6], heksafluorofosforan 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy [OMIM][PF_6], tiocyjanian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [BMIM][SCN], tiosalicylan trioktylometyloamoniowy TOMATS), objętość

ekstrahenta (10-100 µl), pH roztworu próbki (8-14), czas stosowania ultradźwięków - czynnika dyspergującego (30-120 s), ilość NaCl (5-40 mg) oraz czas wirowania (5-30 min). Porównując zastosowane ekstrahenty, zdecydowanie lepszą wydajność techniki DLLME uzyskano dla cieczy jonowych niż dla lotnych rozpuszczalników organicznych (Rys. 1.).



Rysunek 1. Zależność powierzchni piku chromatograficznego aniliny ( ), 2-chloroaniliny ( ) oraz 4-chloroaniliny ( ) od rodzaju ekstrahenta.

Ponadto, zastosowanie ultradźwięków znacznie skróciło czas ekstrakcji oraz pozwoliło kolejny raz uniknąć zastosowania lotnych rozpuszczalników organicznych. W układzie próbka wodna/[BMIM][SCN]/ultradźwięki osiągnięto również krótki czas wirowania (10 minut) przy dodaniu 10 mg NaCl (efekt wysolenia). Warunki wzbogacania amin aromatycznych techniką IL-USA-DLLME przedstawiono na Rys. 2.



Rysunek 2. Warunki wzbogacania amin aromatycznych techniką IL-USA-DLLME.

Rozdzielenie i oznaczenie aniliny, 2-chloroaniliny oraz 4-chloroaniliny wykonywano techniką chromatografii cieczowej z detekcją UV. Układ chromatograficzny składał się z kolumny chromatograficznej Water Symmetry C18 (150 x 3,9 mm; 5 µm), pompy izokratycznej, fazy ruchomej metanol/woda (70/30, v/v) oraz detektora UV (pomiar przy długości fali 280 nm). Natężenie przepływu fazy ruchomej wynosiło 1,2 ml/min.

W celu sprawdzenia poprawności opracowanej metody IL-USA-DLLME/LC-UV wzbogacono próbki środowiskowe (woda rzeczna, woda jeziorna) aminami aromatycznymi uzyskując wysoki odzysk, co przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Sprawdzenia poprawności opracowanej metody IL-USA-DLLME/LC-UV przez wzbogacenie próbek środowiskowych aniliną, 2-chloroaniliną i 4-chloroaniliną.

Anality	Próbki	Dodano [µg/ml]	Oznaczono [µg/ml]	RSD [%]	Odzysk [%]
anilina	woda rzeczna	5,00	4,69	1,2	93,8
	woda jeziorna	5,00	4,78	0,8	95,6
2-chloroanilina	woda rzeczna	2,00	1,94	0,9	97,0
	woda jeziorna	2,00	1,89	1,1	94,5
4-chloroanilina	woda rzeczna	2,00	1,79	2,0	89,5
	woda jeziorna	2,00	1,81	1,4	90,5

Niewątpliwą zaletą opracowanej metody jest usunięcie z etapu wzbogacania lotnych rozpuszczalników organicznych (zarówno jako ekstrahenta, jak i rozpuszczalnika dyspergującego), zmniejszenie objętości ekstrahenta (cieczy jonowej) oraz dzięki zastosowaniu ultradźwięków skrócenie czasu ekstrakcji, w porównaniu z innymi metodami (Tabela 2). Zoptymalizowana dla aniliny, 2-chloroaniliny i 4-chloroaniliny metoda IL-USA-DLLME/LC-UV spełnia zasady „zielonej chemii", a obliczony odzysk w przedziale 89,5-97,0% potwierdza poprawność metody.

Tabela 2. Porównanie opracowanej metody IL-USA-DLLME/LC-UV z podobnymi metodami stosowanymi do oznaczania amin aromatycznych.

Analit	Matryca	Technika wzbogacania	Ekstrahent	Czynnik dyspergujący	pH	Technika oznaczania	Lit.
2-chloroanilina 2-anilinoetanol N,N-dimetyloanilina	Woda rzeczna	IL-DLLME	100 µl [BMIM][PF_6]	750 µl MeOH	12	HPLC-UV	[3]
4-chloroanilina 2,6-dichloroanilina	Próbki wodne	USA-DLLME	60 µl dodekanol	2 min US	11	HPLC-UV	[4]
2,4-dichloroanilina 1-naftyloamina 2-chloroanilina N,N-dimetyloanilina	Woda rzeczna	IL-USA-DLLME	60 µl [BMIM][PF_6]	5 min US	12	HPLC-UV	[5]
anilina 2-chloroanilina 4-chloroanilina	Woda rzeczna, woda jeziorna	IL-USA-DLLME	20 µl [BMIM][SCN]	1 min US	12	LC-UV	

Praca została sfinansowana ze środków na działalność statusową 03/31/DSPB/0341

Literatura:

[1] A, Sapota, (2003) *Anilina. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego,* Podstawy i Metody Ochrony Środowiska Pracy 2(76):19-56

[2] P. Vineis, R. Pirastu, (1997) *Aromatic amines and cancer,* Cancer Causes Control 8:346-355

[3] D. Han, H. Yan, K. H. Row, (2011) *Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction for sensitive determination of aromatic amines in environmental water,* Journal of Separation Science 34:1184-1189

[4] R. Abilasha, P. V. Kumar, J.F. Jen, (2011) *Determination of chloroanilines in water samples by ultrasonication assisted dispersive liquid-liquid microextraction technique followed by HPLC-UV detection,* International Conference HPLC, Dalian, China

[5] Q. Zhou, X.Zhan, J. Xiao, (2009) *Ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-phase micro-extraction: A novel approach for the sensitive determination of aromatic amines in water samples,* Journal of Chromatography A 1216:4316-4365

CHEMIA ORGANICZNA – POSTER

SYNTEZA HYDROFOBOWYCH PIRYDYLO-β -KETOFOSFONIANÓW

Karolina Wieszczycka[1]*, Grzegorz Framski[2]

[1] *Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2] *Polska Akademia Nauk, Instytut Chemii Bioorganicznej, ul. Z. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań*

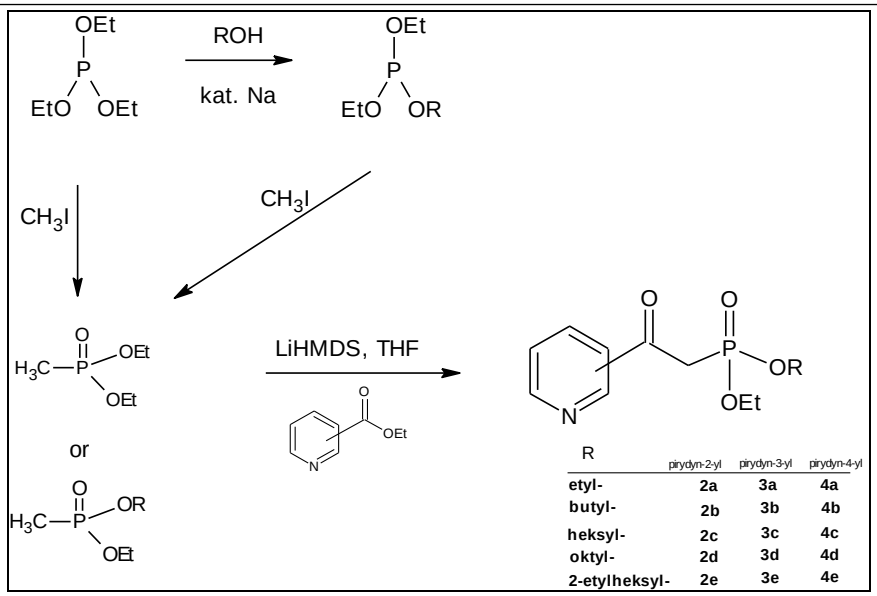
* *e-mail: karolina.wieszczycka@put.poznan.pl*

Abstrakt: Poszukiwania coraz to nowszych związków kompleksowych rozwija także dziedzinę syntezy organicznej. W pracy przedstawiono wyniki badań mających na celu zsyntezowanie nowej grupy dwufunkcyjnych związków kompleksowych - 2-okso-2-(pirydyn-2-, -3- i -4-ylo)etylofosfonianów alkilu etylu. Badania wykazały, że związki te można skutecznie otrzymać w wyniku trzy-etapowej syntezy, gdzie w pierwszym etapie otrzymano *metylofosfonian alkilu*, w kolejnym etapie związek ten podano reakcji Arbusova z jodkiem metylu i w ostatnim etapie, w wyniku reakcji kondensacji, której poddano 2-litometlofosfonian alkilu etylu i odpowiedni pirydno-2-, -3- i -4-karboksylan etylu, otrzymano finalny produkt. Otrzymane związki poddano analizie ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR i ^{31}P-NMR.

Alkilo, tioalkilo i arylo-β-ketofosfoniany są często stosowanymi bioaktywnymi związkami. Przykładowo aromatyczne β-ketofosfoniany zastosowano jako potencjalne inhibitory β-laktamazy [1], proteazy czy chimazy [2], natomiast związku w formie kwasowej zaproponowano jako nową grupę inhibitorów proteaz serynowych [3]. Dotychczas synteza β-ketofosfonianów była możliwa jedynie w wyniku reakcji trialkilo fosforanu i β-halogenoketonu, jednak metoda ta wymagała udziału wysoko reaktywnego β-halogenoketonu [4]. Inne metody obejmowały: acylowanie 1-(trimetylosililo)winylo fosfonianów [5] lub miedziofosfonianów [6], hydrolizę winylofosforoamidów [7], reakcję trialkoksyfosfiny z epoksysulfonianami [8] oraz reakcję eteru sililowo-enolowego z nadjodanami [9]. Cykliczne β-ketofosfoniany mogą być również syntezowane z zadawalająca wydajnością w wyniku reakcji dialkiloforforanu i α-nitro epoksydów [10].

Praca przedstawia metodę syntezy 2-okso-2-(pirydyn-2-, -3- i -4-ylo)etylofosfonianów alkilu etylu z trietoksyfosfiny.

Badania wykazały, że 2-okso-2-(pirydyn-2-, -3- i -4-ylo)etylofosfonianów alkilu etylu (**2a-e**, **3a-e** i **4a-e**) można skutecznie otrzymać w wyniku trzy-etapowej syntezy (Rys. 1). W pierwszym etapie syntezowana jest odpowiednia alkilooksydietoksyfosfina. Związek ten otrzymywany jest w wyniku reakcji odpowiedniego alkoholu (w pracy użyto butan-1-ol, heksan-1-ol, oktan-1-ol i 2-etyloheksan-1-ol) z trietoksyfosfiną w obecności Na jako katalizatora. W kolejnym etapie zsyntezowaną alkilooksy-dietoksyfosfinę poddano reakcji Arbusova, której efektem był metylofosfonian alkilu etylu. Ostatnim etapem syntezy była kondensacja pirydyno-2-, -3- i-4-karboksylanu etylu i metylofosfonianu alkilu etylu w obecności LiHMDS w THF w temperaturze −78°C. Strukturę oraz czystość otrzymanych związków potwierdzono przy pomocy metod spektroskopowych (^{13}C-NMR i ^{31}P-NMR). Analiza wydajności otrzymanych związków pozwala stwierdzić, że metoda ta umożliwia otrzymanie 2-okso-2-(pirydyn-2-, -3- i -4-ylo)etylofosfonianów alkilu etylu, w których to związkach alkil stanowi ugrupowanie długołańcuchowe. Niestety zadawalające wydajności uzyskano tylko w przypadku związków zawierających łańcuch alkilowy nie dłuższy niż heksylowy. Wprowadzenie dłuższego łańcucha obarczone było dużymi stratami reagentów i wydajność nie przekraczała 27% (Tabela 1).



Rysunek 1. Schemat syntezy 2-okso-2-(pirydyn-2-, -3- i -4-ylo)etylofosfonianów alkilu etylu.

Tabela 1. Wyniki przeprowadzonych syntez 2-okso-2-(pirydyn-2-, -3- i -4-ylo)etylofosfonianów alkilu etylu.

Związek	R	Wydajność [%]	Postać	^{13}C-NMR [ppm] C=O	^{31}P-NMR [ppm] P=O
2a	etyl-	73	olej	192,66	22,8
2b	butyl-	47	olej	192,69	23,1
2c	heksyl-	51	olej	192,72	23,2
2d	oktyl-	38	olej	192,71	23,4
2e	2-etylheksyl-	23	olej*	192,56	22,9
3a	etyl-	79	olej	190,41	22,6
3b	butyl-	73	olej	190,68	22,9
3c	heksyl-	65	olej	190,75	23,1
3d	oktyl-	43	olej*	190,84	23,4
3e	2-etylheksyl-	22	olej*	191,06	24,7
4a	etyl-	69	olej	191,48	22,8
4b	butyl-	64	olej	191,54	22,9
4c	heksyl-	52	olej	191,61	23,0
4d	oktyl-	31	olej*	191.58	23.3
4e	2-etylheksyl-	27	olej*	191.38	24.5

* krystalizujący olej

Badania były finansowane z projektu badawczego nr 32/DSPB/0700.

Literatura:

[1] S. K. Perumal, S.A. Adediran, R.F. Pratt (2008) β-Ketophosphonates as β-lactamase inhibitors: Intramolecular cooperativity between the hydrophobic subsites of a class D β-lactamase, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 16:14, 6987–6994

[2] L. de Garavilla, M. N. Greco, N. Sukumar, Z. W. Chen, A. O. Pineda, F. S. Mathews, E. Di Cera, E. C. Giardino, G. I. Wells, B. J. Haertlein, J. A. Kauffman, T. W. Corcoran, C. K. Derian, A. J. Eckardt, B. P. Damiano, P. Andrade-Gordon, B. E. Maryanoff. (2005) A novel, potent dual inhibitor of the leukocyte proteases cathepsin G and chymase: molecular mechanisms and anti-inflammatory activity in vivo, Journal of Biological Chemistry, 280:18, 18001-18007.

[3] M. N. Greco, M. J. Hawkins, E. T. Powell, H. R. Almond Jr, T. W. Corcoran, L.de Garavilla, J. A. Kauffman, R. Recacha, D. Chattopadhyay, P. Andrade-Gordon, B. E. Maryanoff (2002) Nonpeptide inhibitors of cathepsin G: optimization

of a novel beta-ketophosphonic acid lead by structure-based drug design, Journal of the American Chemistry Society, 124:15, 3810-3811.

[4] A. Michaelis and R. Kaehne (1898) Ueber das Verhalten der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorigsäureester oder O-Phosphine, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 31, 1048-1055.

[5]S. K. Hong, K. H. Chang, B. C. Ku, D. Y. Oh (1989) New synthesis of β-keto phosphonates, Tetrahedron Letters, 30, 3307-3308.

[6] F. Mathey, P. Savignac (1978) Les α-cuprophosphonates—iii: Application à la synthése de β-cétophosphonates Tetrahedron, 34, 649-654.

[7] R. K. Boeckman, M. A. Walters, H. Koyano (1989) Regiocontrolled metalation of diethyl β-dialkylaminovinyl -phosphonates: A new synthesis of substituted β-ketophosphonates, Tetrahedron Letters, 30, 4787-4790.

[8] Y. J. Koh, D. Y. Oh (1993) A new synthesis of β-keto phosphonate from aryl epoxysulfones and dialkyl hydrogen phosphite, Tetrahedron Letters, 34, 2147-2148.

[9] D. Y. Kim, J. Y. Mang, D. Y. Oh, "Reaction of silyl enol ethers with phosphite using hypervalent iodine compound: a new synthesis of 2-aryl-2-oxoalkylphosphonates", Syntetic. Communications. vol.24, pp. 629-634,1994.

[10] D. Y. Kim, M. S. Kong, "A new synthesis of cyclic β-keto phosphonates from α-nitro epoxides and a dialkyl phosphite", *Journal* of the *Chemical Society*, *Perkin* Transactions 1, pp. 3359-3360, 1994.

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

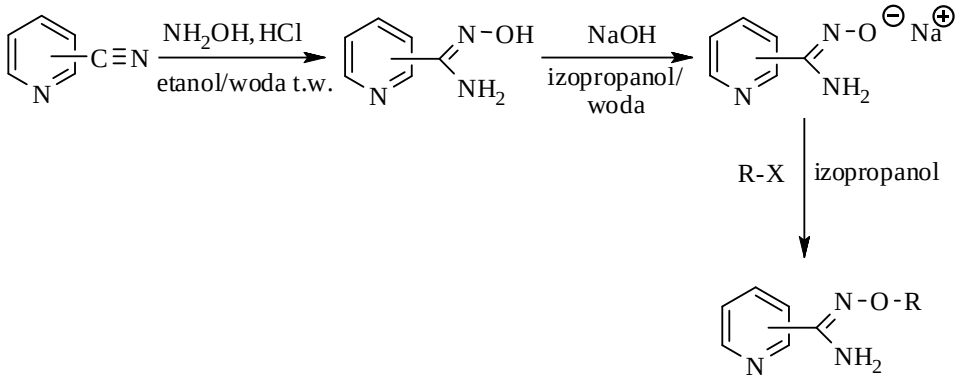
N-ALKOKSYPIRYDYNOKARBOKSYIMIDOAMIDY – NOWE AMFIFILOWE ZWIĄZKI O WŁAŚCIWOŚCIACH EKSTRAKCYJNYCH

Irmina Wojciechowska, Katarzyna Staszak, Przemysław Aksamitowski, Karolina Wieszczycka

Instytut Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: Irmina.w.wojciechowska@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: *N*-alkoksypirydynokarboksyimidoamidy są nową grupą związków będących pochodnymi pirydyny, które ze względu na swoją budowę charakteryzują się właściwościami amfifilowymi. W badaniach wykorzystano 9 związków, które różnią się między sobą izomerią konstytucyjną oraz długością i budową łańcucha alkilowego. Różnice te mają wpływ na amfifilowy charakter związków. Podstawowym parametrem wskazującym na amfifilową budowę związków jest ich aktywność powierzchniowa oraz aktywność międzyfazowa. Wartości te zostały określone oraz zinterpretowane w toku badań.

Wymagania współczesnego świata stawiają syntezie organicznej szereg warunków, do których należą zarówno kwestie ekonomiczne jak i ekologiczne. Sukcesem jest opracowanie procesu, który nie tylko nie tylko jest oszczędny, lecz również nie generuje odpadów stanowiących zagrożenie dla zdrowia ludzkiego oraz czystości środowiska naturalnego [1]. Związkami o potencjalnym zastosowaniu w procesach separacyjnych są pochodne pirydyny [2]. W badaniach postanowiono wykorzystać wpływ, jaki na właściwości amfifilowe ma struktura związków, porównując wyniki uzyskane dla 9 różnych pochodnych pirydyny. *N*-alkoksypirydynokarboksyimidoamidy uzyskano na drodze dwuetapowej syntezy, w której podstawowym substratem była 2-, 3- lub 4-cyjanopirydyna. Związek ten ulegał reakcji oksymowania pod wpływem chlorowodorku hydroksyloaminy w środowisku zasadowym, w wyniku czego otrzymano produkt przejściowy – pirydynoamidoksym. W kolejnym etapie (Rys. 1.) odpowiedni pirydynoamidoksym brał udział w tworzeniu soli sodowej, która następnie w reakcji z bromkiem alkilu tworzyła *N*-alkoksypirydynokarboksyimidoamid. Czystość związków została potwierdzona spektroskopowo przy pomocy analizy FT-IR oraz ^{1}H-NMR [3].



Rysunek 1. Schemat syntezy N-alkoksypirydynokarboksyimidoamidów

Wstępne badania rozpuszczalności wykazały, że *N*-alkyloksypirydynokarboksyimidoamidy wykazują rozpuszczalność w takich rozpuszczalnikach organicznych jak m.in. toluen, heptan, dekanol, metanol, etanol, acetonitryl, DMSO. W Tabeli 1 przedstawiono podstawowe informacje dotyczące badanych związków.

Tabela 1. Podstawowe właściwości badanych związków

Nazwa	Skrót	Masa [g/mol]	Współczynnik podziału oktanol/woda logP
N-(2-etyloheksyloksyoksy)-2-pirydynokarboksyimidoamid	Eh-2IA	249,35	4.18+/- 0.54
N-(2-etyloheksyloksyoksy)-3-pirydynokarboksyimidoamid	Eh-3IA	249,35	4.19+/- 0.53
N-(2-etyloheksyloksyoksy)-4-pirydynokarboksyimidoamid	Eh-4IA	249,35	4.00+/- 0.53
N-oktyloksy-2-pirydynokarboksyimidoamid	O-2IA	249,35	4.37+/- 0.54
N-oktyloksy-3-pirydynokarboksyimidoamid	O-3IA	249,35	4.37+/- 0.53
N-oktyloksy-4-pirydynokarboksyimidoamid	O-4IA	249,35	4.19+/- 0.53
N-decyloksy-2-pirydynokarboksyimidoamid	D-2IA	277,41	5.43+/- 0.54
N-decyloksy-3-pirydynokarboksyimidoamid	D-3IA	277,41	5.44+/- 0.53
N-decyloksy-4-pirydynokarboksyimidoamid	D-4IA	277,41	5.25+/- 0.53

Praca była finansowana ze środków DSPB-0701/2017.

Literatura:

[1] E. Abele, R. Abele, S. Lukevics (2003) *Pyridine oxime: synthesis, reactions and biological activity. Review*, Chemistry of Heterocyclic Compounds 39(7):825-865

[2] I. Wojciechowska, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka (2017) *Pyridineimdamide derivatives - Efficient zinc(II) extractants,* Separation and Purification Technology 173:372-380

[3] I. Wojciechowska, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, P. Aksamitowski, J. Zembrzuska, G. Framski (2017) *Quantitative analysis of amphiphilic N -alkyloxypyridinecarboximidamide by liquid chromatography–tandem mass spectrometry*, Chemical Papers 71(5):953-960

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

NOWE EKSTRAHENTY JONÓW ŻELAZA(III) Z ROZTWORÓW WODNYCH

Aleksandra Wojciechowska*, Karolina Wieszczycka

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: aleksandra.w.wojciechowska@doctorate.put.poznan.pl*

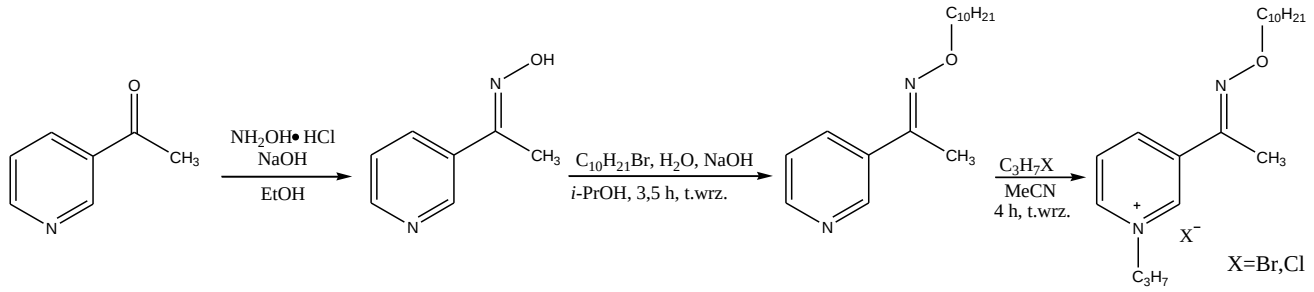
Abstrakt: Ekstrakcja rozpuszczalnikowa jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych i ekonomicznych technik selektywnego oczyszczania, zatężania oraz wydzielania metali z roztworów wodnych. Celem badań było zastosowanie czwartorzędowych pochodnych *N*-decylooksy-1-(3-pirydylo)etanoiminy jako ekstrahentów jonów żelaza(III) z roztworów wodnych. W badaniach ekstrakcyjnych analizowano wpływ stężenia jonów metalu, jonów chlorkowych i ekstrahenta, oraz czasu kontaktu fazy organicznej z wodną. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że proponowane amfifilowe ekstrahenty można zastosować do odzysku jonów żelaza(III) z roztworów wodnych. Związki te, natomiast nie wykazują zdolności kompleksujących w stosunku do jonów żelaza(II).

Jednymi z głównych źródeł zanieczyszczeń w postaci toksycznych metali ciężkich są ścieki i strumienie odpadowe pochodzące z wszelakich gałęzi przemysłu. Odpowiedzialnym za generowanie największych ilości tego typu odpadów jest przemysł wydobywczy. Jest on jednym z podstawowych czynników wpływających na dynamiczny rozwój procesów hydrometalurgicznych, a w szczególności procesu ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz [1-3]. Proces ekstrakcji rozpuszczalnikowej oparty na odpowiednio dobranym selektywnym ekstrahencie pozwala nie tylko na przetwarzanie uciążliwych. ale często złożonych odpadów. Umożliwia również wydzielenie metali z ubogich surowców pierwotnych, których przetwarzanie nie jest opłacalne z ekonomicznego punktu widzenia. Możliwość zastosowania ekstrakcji do wieloskładnikowych roztworów, wydzielenia pożądanych jonów metali z dużą selektywnością oraz możliwość długofalowego stosowania wpływa także na ekonomiczny aspekt wyboru tej metody. Ponadto rozwój technologii poszerza obszar użytkowy układu ekstrakcyjnego z wielkogabarytowych instalacji przemysłowych po małe konstrukcje umożliwiające regenerację i ponowne użytkowanie roztworu trawiennego. Zatem zastosowanie ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz, pozwala na ograniczenie ilości produkowanych odpadów przemysłowych i zmniejszenie emisji substancji niebezpiecznych do środowiska.

W procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej faza organiczna pozostaje w kontakcie z wodnym roztworem zawierającym jony metali. Zazwyczaj faza organiczna składa się z trzech podstawowych składników: i) z ekstrahenta będącego pojedynczym związkiem lub mieszaniną kilku związków, zdolnym do tworzenia kompleksów z jonami określonego metalu; ii) z rozcieńczalnika organicznego nie wykazującego właściwości ekstrakcyjnych względem ekstrahowanych metali. Stosowanie rozcieńczalnika ma na celu zapewnienie odpowiedniego stężenia roztworu lub innych właściwości jak lepkość czy wyeliminowanie powstawania emulsji; iii) oraz z modyfikatora zmieniającego właściwości fizykochemiczne mieszaniny ekstrakcyjnej. Modyfikatory mają na celu na przykład poprawę warunków ekstrakcyjnych i lepszy rozdział fazy wodnej i organicznej [4].

Celem badań była synteza nowych ekstrahentów - pochodnych *N*-decylooksy-1-(3-pirydylo)etanoiminy oraz określenie właściwości ekstrakcyjnych otrzymanych związków względem jonów żelaza(III) z roztworów chlorkowych.

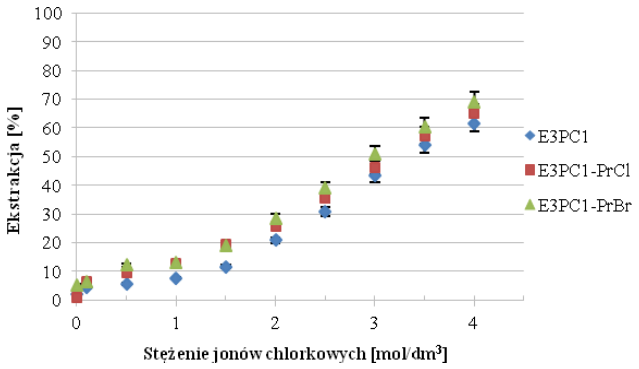
Syntezowane ekstrahenty: eter - *N*-decylooksy-1-(3-pirydylo)etanoimina (**E3PC1**) oraz jej czwartorzędowe sole - bromek i chlorek 3-[1-(decylooksyimino)etylo]-1-propylopirydyniowy (**E3PC1-PrBr** i **E3PC1-PrCl**) zsyntetyzowano w cztero-etapowej syntezie przedstawionej poniżej.



Rysunek 1. Synteza *N*-decylooksy-1-(3-pirydylo)etanoiminy oraz jej czwartorzędowych soli [X^- = Cl, Br] [5]

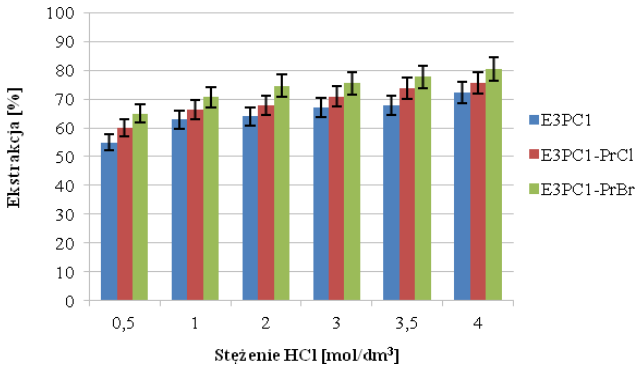
Zsyntezowane ekstrahenty w postaci roztworów toluenowych z 10% dodatkiem dekan-1-olu zostały poddane podstawowym badaniom ekstrakcyjnym, które obejmowały określenie wpływu stężenia jonów chlorkowych oraz metalu w fazie wodnej oraz stężenia ekstrahenta w fazie organicznej na procent ekstrakcji jonów Fe(III) z kwaśnych roztworów chlorkowych i chlorkowo-azotanowych. Badania te prowadzono w cylindrach miarowych o objętości 50 cm^3 przy stałym stosunku faz organiczna: wodna (O:W) równym 1. Obie fazy były wstrząsane na wstrząsarce ramieniowej (Bio-mix BWR 04) przez 30 minut w temperaturze pokojowej (ok. 23ºC). W badaniach tych fazę wodną stanowiły roztwory chlorku żelaza(III) (0,01 mol/dm^3) zawierające zmienne stężenie jonów chlorkowych (0 - 4 mol/dm^3). Siłę jonową I = 4 mol/l oraz aktywności wody regulowano przed odpowiedni dodatek soli: NaCl, $LiNO_3$ i $NaNO_3$.

Otrzymane wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że ekstrakcja jonów żelaza(III) przy użyciu eteru **E3PC1** oraz jego czwartorzędowych soli (**E3PC1-PrBr** i **E3PC1-PrCl**) jest dodatnio skorelowana ze stężeniem jonów Cl^- (Rys. 2.). Zaobserwowano, iż przy stężeniu jonów chlorkowych poniżej 1 mol/dm^3 ekstrakcja jonów Fe(III) jest stosunkowo niewielka, natomiast wyraźną liniową zależność obserwuje się z zakresie stężenia Cl^- od 1 do 4 mol/dm^3. Ponadto nie zaobserwowano wyraźnego wpływu budowy użytego ekstrahenta, na wydajność procesu transportu Fe(III) do fazy organicznej.



Rysunek 2. Wpływ stężenia jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów żelaza(III) ([Ekstrahent] = 0,1 mol/dm^3, [Fe(III)] = 0,01 mol/dm^3, [Cl^-] = 0–4 mol/dm^3, [HNO_3] = 0,5 mol/dm^3, a_w = 0,835, I= 4 mol/dm^3; *[Cl^-] = 4 mol/dm^3, a_w = 0,811)

Stężenie kwasu chlorowodorowego miało natomiast znikomy wpływ na procent ekstrakcji (Rys. 3.). Już przy stężeniu HCl wynoszącym 0,5 mol/dm^3 ekstrakcja dla czwartorzędowych soli eteru **E3PC1-PrBr** i **E3PC1-PrCl** wynosi odpowiednio 65 i 60%. Wyjściowy eter charakteryzuje się nieznacznie mniejszą ekstrakcją wynoszącą 54% przy stężeniu HCl równym 0,5 mol/dm^3.



Rysunek 3. Wpływ stężenia HCl na ekstrakcję jonów żelaza(III) ([Ekstrahent] = 0,1 mol/dm^3, [Fe(III)] = 0,01 mol/dm^3, [HCl] = 0,5–4 mol/dm^3, [Cl^-] = 4 mol/dm^3)

Otrzymane wyniki pokazały, że wzrost stężenia jonów chlorkowych oraz stężenia HCl wpływa dodatnio na przebieg ekstrakcji żelaza(III). Najbardziej efektywnym ekstrahentem z pośród badanych związków okazał się bromek 3-[1-(*N*-decylooksyimino)etylo]-1-propylopirydyniowy, którego pojemność wynosiła zaledwie 0,135 mol Fe(III)/mol ekstrahenta. Badania wykazały również, że niezależnie od budowy związki te kompleksują jony Fe(III) w formie obojętnego chlorokompleksu, który można skutecznie rozłożyć 0,1%.

Literatura:

[1] F. Habashi (1997) *Handbook of Extractive Metallurgy*, Wiley-VCH
[2] C. K. Gupta (2003) *Chemical Metallurgy-principles and practice*, WILEY-VCH
[3] V. P. Panov, I. V. Zykova, A. S. Chekrenev (2008) *Heavy metals: the industry and environmental protection*. Fibre Chemistry 40(3):241-245
[4] T. Chmielewski (1996) *Ługowanie metali z rud, koncentratów, półproduktów i odpadów*, Fizykochemiczne Problemy Metalurgii 30:217:231
[5] A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, G. Framski (2017) *Synthesis and spectral analysis of pyridine derivates*, Modern Organic Chemistry Research 2(2):41:47

CHEMIA ORGANICZNA - POSTER

KATALIZA REAKCJI HYDROSILILOWANIA Z WYKORZYSTANIEM NOWYCH KOMPLEKSÓW RODU I PLATYNY

Olga Wolna[1]*, Magdalena Jankowska-Wajda[1], Hieronim Maciejewski[1,2]

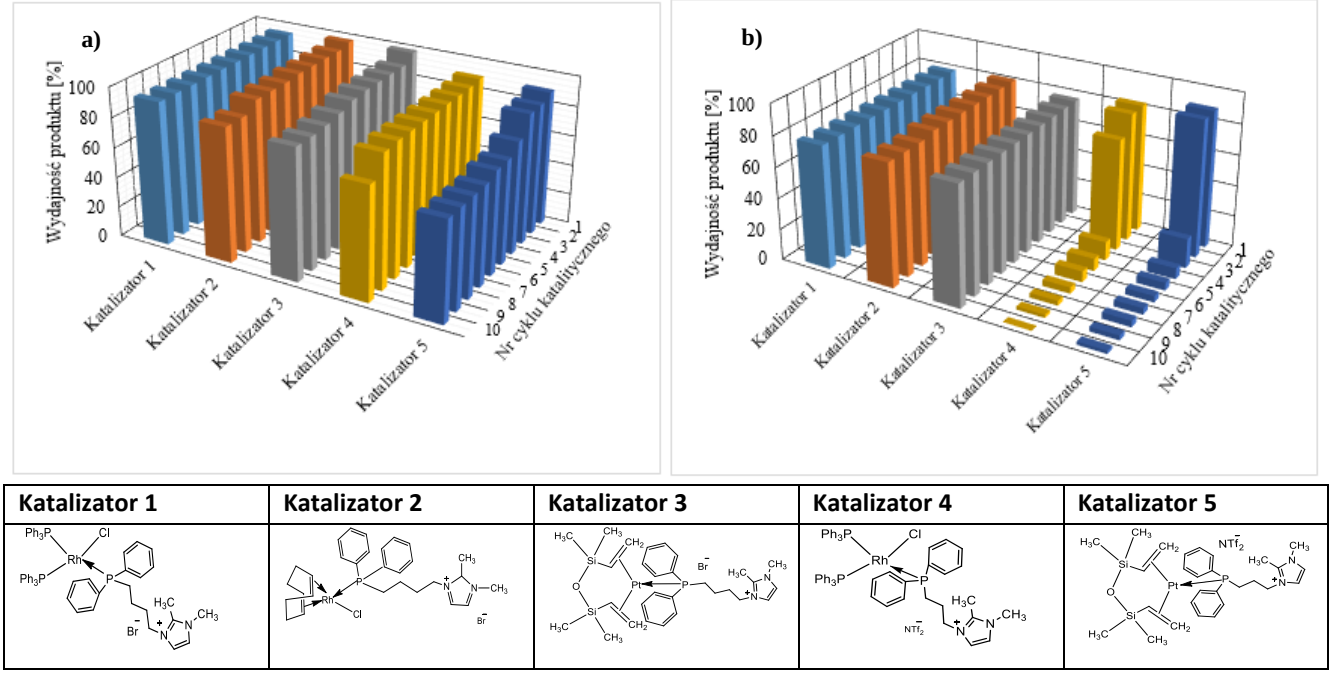
[1]Pracownia Chemii i Technologii Polimerów Nieorganicznych, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
[2] Poznański Park Naukowo-Technologiczny Fundacji Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, ul. Rubież 46, 61-612 Poznań
** e-mail: olg.wolna@amu.edu.pl*

Abstrakt: Synteza związków silikonowych cieszy się wciąż rosnącym zainteresowaniem. Silikony ze względu na rozległe możliwość modyfikacji poszczególnych parametrów, znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Jednymi z najważniejszych produktów światowego rynku silikonowego są organofunkcyjne polisiloksany, które w przeciwieństwie do "klasycznych" silikonów (polidimetylosiloksanów) wykazują znaczną reaktywność wynikającą z wprowadzenia do ich struktury różnorodnych grup funkcyjnych. Najważniejszą metodą ich syntezy, wykorzystywaną w skali światowej, jest reakcja hydrosililowania. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad nowymi kompleksami metali przejściowych - rodu i platyny, dla których w modelowej reakcji hydrosililowania olefin zbadana została ich aktywność katalityczna zarówno w pojedynczej reakcji, jak i następujących po sobie cyklach katalitycznych.

Proces hydrosililowania wykorzystywany do funkcjonalizacji polisiloksanów jest procesem katalitycznym, który może być inicjowany poprzez wolne rodniki sililowe lub m.in. aminy, kwasy Lewisa, metale osadzone na nośnikach czy też kompleksy metali przejściowych [1,2]. Najczęściej katalizatorami tego procesu są związki metali przejściowych, zwłaszcza platyny i rodu. Pomimo szerokiej tolerancji katalizatorów platynowych na różnego typu grupy funkcyjne wprowadzane do łańcucha siloksanowego, niektóre pochodne występujące w układzie mogą powodować jego zatrucie. Liczne modyfikacje modelowych układów katalitycznych doprowadziły do otrzymania szeregu efektywnych katalizatorów homogenicznych m.in. monomerycznych i dimerycznych kompleksów rodu. Jednak ze względu na aspekt ekonomiczny tego typu katalizatorów, a także wykluczenie chociażby minimalnych ilości metalu w końcowym produkcie istotne jest uzyskanie układu, umożliwiającego jego odzysk i ponowne, równie efektywne użycie [3-5].

Heterogenizację układów katalitycznych można uzyskać, m.in. poprzez dodatek kompatybilnej cieczy jonowej, co daje możliwość prowadzenia reakcji w układzie dwufazowym, a także zapobiega wymywaniu katalizatora z układu. Liczne badania procesów reakcji hydrosililowania olefin katalizowanych kompleksami rodu i platyny z dodatkiem cieczy jonowych jako czynników immobilizujących kompleks metalu, wykazały że tego typu układy są odporne na działanie reaktywnych substratów i dodatkowo umożliwiają jego łatwą izolację z mieszaniny poreakcyjnej. Zgodnie z ostatnimi doniesieniami literaturowymi, alternatywnym sposobem uzyskania układów heterogenicznych z zastosowaniem standardowych katalizatorów reakcji hydrosililowania może być otrzymanie kompleksów metali zawierających w swej strukturze ligandy pochodzące od cieczy jonowej [6-8].

W niniejszej pracy przedstawiono aktywność katalityczną w reakcji hydrosililowania 1-oktenu oraz eteru allilowo-glicydylowego z 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem nowych kompleksów rodu i platyny zawierających w swej budowie ligandy fosfinowe. Zbadano również wpływ anionu pochodzącego od cieczy jonowej na trwałość i efektywność poszczególnych katalizatorów.



Rysunek 1. Wydajność produktu reakcji hydrosililowania a) 1-oktenu oraz b) eteru allilowo-glicydylowego z 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem w 10 kolejnych cyklach katalitycznych z wykorzystaniem tej samej porcji katalizatora.

Przeprowadzone badania potwierdziły aktywność katalityczną, trwałość oraz możliwość wielokrotnego użycia nowych kompleksów rodu i platyny w reakcji hydrosililowania. Otrzymane wyniki potwierdzają zależność pomiędzy anionem pochodzącym z cieczy jonowej, a stabilnością otrzymanych katalizatorów. Kompleksy zawierające w swej strukturze anion Br^- wykazują znacznie lepszą aktywność katalityczną w poszczególnych cyklach katalitycznych, niż te zawierające anion NTf_2^-. Analiza FT-IR *in-situ* pozwoliła na wyznaczenie zależności wydajności produktu w czasie, a także wykazała różnice w aktywności katalitycznej poszczególnych katalizatorów. Analiza termograwimetryczna otrzymanych kompleksów udowodniła, że niezależnie od rodzaju anionu znajdującego się w strukturze związku, wykazują one wysoką stabilność termiczną. Struktura zsyntetyzowanych kompleksów została potwierdzona za pomocą widm NMR.

Praca została wykonana w ramach projektu sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr UMO-2014/15/B/ST5/04257.

Literatura:

[1] H. Maciejewski, K. Szubert, B. Marciniec (2009), *Technologie otrzymywania funkcjonalizowanych polisiloksanów,* Polimery 54 (10): 706-711
[2] B. Marciniec, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć (2009), *Hydrosilylation. A Comprehesive Review on Recent Advances*, Springer, Dordrecht
[3] Z. Rappoport, Y. Apeloig (2001), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley
[4] A. M. Brook (2000), *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, New York
[5] H. Maciejewski, B. Marciniec, P. Błażejewska-Chadyniak, I. Dąbek (2005), in *Organosilicon Chemistry, VI. From Molecules to Materials*, (red. N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim,
[6] H. Maciejewski, A. Wawrzyńczak, M. Dudkiewicz, R. Fiedorow (2006), *Silicone waxes – synthesis via hydrosilylation in homo- and heterogeneous systems*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 257: 141-148
[7] B. Marciniec, H. Maciejewski, K. Szubert, M. Kurdykowska 2006), *Modification of (Poly)Siloxanes via Hydrosilylation Catalyzed by Rhodium Complex in Ionic Liquids*, Monatshefte für Chemie 137: 605-611
[8] Jin Xin, Xu Xin-fu, Zhao Kun (2012), *Amino acid- and imidazolium-tagged chiral pyrrolidinodiphosphine ligands and their applications in catalytic asymmetric hydrogenations in ionic liquid systems.* Tetrahedron: Asymmetry 23(14): 1058-1067

SEPARACJA - POSTER

IMIDOAMIDY JAKO NOWE CZYNNIKI REDUKUJĄCE CHROM(VI)

Przemysław Aksamitowski[1]*, Grzegorz Wójcik[2], Irmina Wojciechowska[1], Karolina Wieszczycka[1]

[1] Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4 60-965 Poznań
[2] Zakład Chemii Nieorganicznej, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin,
** e-mail: przemyslaw.k.aksamitowski@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Określono przydatność *N,N*-diheksylo-*N'*-hydroksypirydyno-2-karboksyimidoamidu (DH2PIA) jako ekstrahenta i reduktora jonów chromu(VI). Zbadano wpływ rozpuszczalnika organicznego (toluen i heptan), wyznaczono czas wymagany do osiągnięcia stanu równowagi ekstrakcji i redukcji oraz określono ich stopień w zakresie pH od 0 do 10. DH2PIA okazał się efektywnym ekstrahentem oraz efektywnym reduktorem jonów chromu(VI) w środowisku kwaśnym. Najlepsze rezultaty usuwania jonów chromu(VI) osiągnięto przy pH fazy wodnej 0 oraz 1,5. W tych samych warunkach najlepiej zachodził proces redukcji oraz reekstrakcji zredukowanych jonów chromu(III) do fazy wodnej. We wszystkich przypadkach, zastosowanie rozpuszczalnika alifatycznego (heptan) skracało czas osiągnięcia stanu równowagi niż gdy użyto aromatycznego (toluen).

Chrom jest szeroko używany w różnych gałęziach przemysłu. Używa się go jako dodatek utwardzający stal, przy produkcji stali nierdzewnej oraz innych stopów. Powłoki z chromu nadają lśniący, przypominający lustro wygląd materiałom codziennego użytku np. zderzakom samochodowym, felgom czy elementom armatury łazienkowej. Szacuje się, że około 90% skór jest garbowana z użyciem związków chromu. Mają one mają również zastosowanie jako katalizatory oraz składniki pigmentów. Dzięki Cr(III) np. rubiny zawdzięczają swój kolor, a szkło z ich dodatkiem ma szmaragdową barwę [1,2]. Chrom na +3 stopniu utlenienia jest również niezbędnym mikroelementem dla ludzi i zwierząt, ponieważ odpowiada za prawidłowy metabolizm glukozy. W nadmiarze jest jednak trujący, a szczególnie na +6 stopniu utlenienia, dlatego tak ważne jest usuwanie jego ze środowiska, lub redukcja do +3 stopnia utlenienia [2]. Jest wiele dróg pozwalających na eliminację chromu ze środowiska. Do najczęściej spotykanych zalicza się metody strąceniowe, wymianę jonową, adsorpcję, krystalizację czy techniki membranowe, ale są one często nieekonomiczne, szczególnie w przypadku oczyszczania ścieku zawierającego bardzo małe stężenia jonu metalu. Dlatego istotnym zagadnieniem jest poszukiwanie nowszych, bardziej ekonomicznych oraz efektywniejszych i bezpieczniejszych metod. Techniki ekstrakcyjne są jedną z wielu metod stosowanych do usuwania jonów metali ze ścieków i odpadów. Ich niewątpliwą zaletą jest prostota, lecz największym wyzwaniem, jest dobranie odpowiedniego odczynnika ekstrahującego, który by selektywnie przenosił pożądany składnik. Dlatego wciąż testuje się pod tym względem różne związki oraz syntezuje nowe [3].

Przeprowadzone badania miały na celu określenie przydatności nowego związku, *N,N*-diheksylo-*N'*-hydroksypirydyno-2-karboksyimidoamidu (DH2PIA) jako ekstrahenta oraz reduktora jonów chromu(VI). Związki zawierające donorowe atomy azotu takie jak chlorek trioktylometyloamoniowy – składnik preparatu Aliquat®336, czy trioktyloamina – składnik preparatu Alaminie®336 są wydajnymi ekstrahentami, zdolnymi również do redukcji jonów chromu [4,5]. Obecność ugrupowania aminowego sugeruje, że związek ten może posiadać właściwości redukujące.

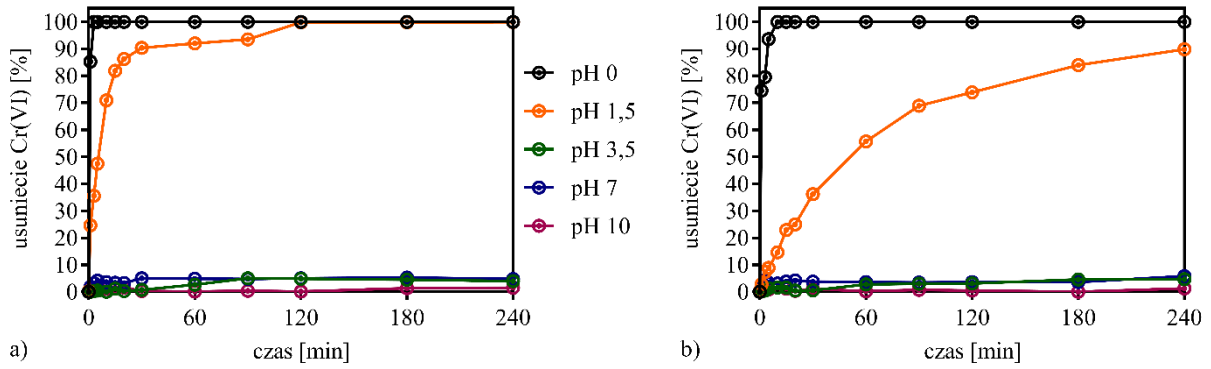
Synteza *N,N*-diheksylo-*N'*-hydroksypirydyno-2-karboksyimidoamidu składała się z trzech etapów, a cały proces przebiegał z wydajnością na poziomie 73% [6]. W celu określenia przydatności związku w roli ekstrahenta oraz reduktora, fazę wodną zawierającą jony chromu na +6 stopniu utlenienia kontaktowano

w równym stosunku objętościowym z roztworem DH2PIA w heptanie lub toluenie. Wszystkie pomiary przeprowadzono w zakresie pH od 0 do 10 oraz w czasie od 0 do 240 min. Po określonym czasie pobierano fazę wodną i oznaczano na spektrofotometrze VIS. Jony chromu na +6 stopniu utlenienia skompleksowane difenylokarbazydem wykazują silne pasmo absorpcji z maksimum przy długości fali 543 nm. Na tej podstawie został określony stopień usunięcia jonów chromu(VI) (U)(1) przy użyciu badanego związku.

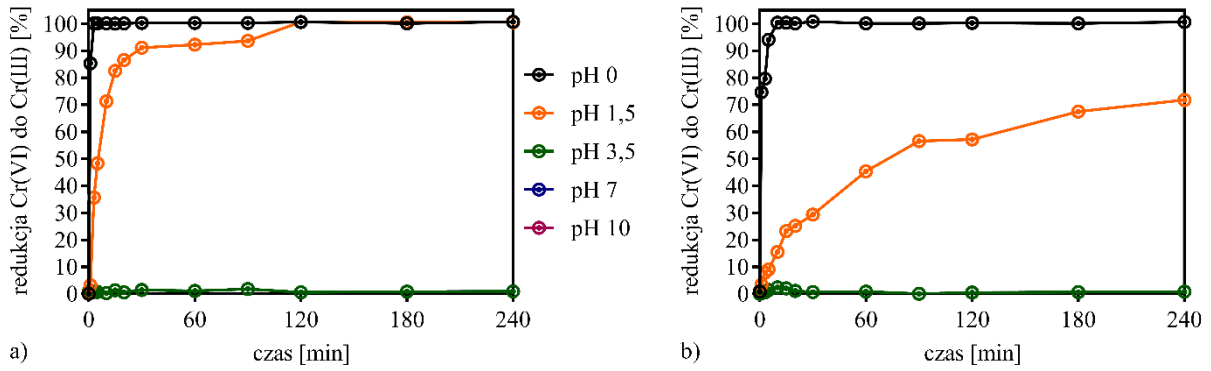
$$U = \frac{C_{Cr(VI)_0} - C_{Cr(VI)}}{C_{Cr(VI)_0}} \cdot 100\% \tag{1}$$

Następnie, ponownie oznaczono fazę wodną, wykorzystując spektrometr ICP-OES. Znając stężenie jonów chromu na +6 stopniu utlenienia oraz ich całkowitą zawartość, wyznaczono stopień redukcji (R)(2) jednocześnie określając stężenie jonów Cr tylko na +3 stopniu.

$$R = \frac{C_{Cr(VI+III)} - C_{Cr(VI)}}{C_{Cr(VI)_0}} \cdot 100\% \tag{2}$$



Rysunek 5. Usunięcie jonów chromu(VI) za pomocą DH2PIA w: a) heptanie, b) toluenie, w funkcji czasu oraz w różnych wartościach pH fazy wodnej.



Rysunek 6. Stopień redukcji jonów chromu(VI) do jonów chromu(III) za pomocą DH2PIA w: a) heptanie, b) toluenie, w funkcji czasu oraz w różnych wartościach pH fazy wodnej.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zmiany w zawartości chromu(VI) wynikają z zajścia procesu redukcji a nie ekstrakcji *N,N*-diheksylo-*N'*-hydroksypirydyno-2-karboksyimidoamidem. Zaobserwowano, że proces redukcji zachodził *in-situ* w trakcie kontaktu fazy wodnej z organiczną. Najlepsze rezultaty redukcji osiągnięto w pH 0 (do 10 min) oraz 1,5 (do 2 godz. – heptan). Zwiększenie pH do 3,5 i wyżej skutkowało praktycznie całkowitym zahamowaniem procesu redukcji. Należy zauważyć również, że gdy zastosowanym rozpuszczalnikiem dla DH2PIA był heptan, czas ustalania się równowagi był we wszystkich przypadkach krótszy niż w przypadku użycia toluenu.

Literatura:

[1] G. Wójcik, Z Hubicki, J. Ryczkowski (2008) *Investigations of chromium (III and VI) ions sorption on SIR by using photoacoustic method*, Molecular and Quantum Acoustics 29:187-192
[2] N. T. Joutey, H. Sayel, W. Bahafid, N. El Ghachtouli (2015) *Mechanisms of hexavalent chromium resistance and removal by microorganisms*, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 233:45-69
[3] E. Kaprara, K. Simeonidis, A.I. Zouboulis, M. Mitrakas (2013) *Evaluation of current treatment technologies for Cr(VI) removal from water sources at sub-ppb levels*, Proceedings of the 13th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST) Athens, Greece, 5-7 September 2013, CEST2013_0385
[4] G. Wójcik, Z. Hubicki (2011) *Reduction of chromium(VI) ions from aqueous solutions by using the solvent impregnated resin*, Challenges of modern technology 2(3):41-43
[5] C. A. Kozlowski, W. Walkowiak (2002) *Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes*, Water Research 36:4870–4876
[6] P. Aksamitowski, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, I. Wojciechowska, G. Framski (2017) *Efficient Synthesis of Long-Chain N'-hydroxy-N-alkyl- and -N,N-dialkylpyridinecarboximidamides*, Modern Organic Chemistry Research 2(1):17-24

SEPARACJA - POSTER

OCENA EFEKTYWNOŚCI OZNACZANIA ANIONOWYCH I NIEJONOWYCH ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH ZA POMOCĄ KOMERCYJNYCH TESTÓW KUWETOWYCH

Dorota Cierniak*, Krzysztof Sójka, Bogdan Wyrwas

Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: dorota.cierniak@doctorate.poznan.pl*

Abstrakt: Celem prezentowanych badań była ocena skuteczności oznaczania anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych za pomocą testów kuwetowych. Analizie poddano zarówno próbki modelowe, jak i rzeczywiste. Powszechność stosowania związków powierzchniowo czynnych stwarza ryzyko przedostawania się ich do środowiska. Wymaga to wprowadzenia monitoringu surfaktantów. Jedną z stosowanych metod są komercyjne testy kuwetowe, będące miniaturyzacją metod klasycznych, co jest ich dużą zaletą. Niestety są one kosztowne oraz wymagają stosowania specjalistycznego sprzętu. Przeprowadzone badania na próbkach środowiskowych potwierdzają małą wiarygodność wyników, z uwagi na tendencje do powstawania trudnych do usunięcia emulsji oraz wrażliwość na złożoność matrycy próbki, pomimo zadowalających wyników uzyskanych dla próbek modelowych.

Celem badań była ocena skuteczności oznaczania surfaktantów anionowych (SA) i niejonowych (SN) za pomocą testów kuwetowych. Analizie poddano zarówno próbki modelowe jak i rzeczywiste, takie jak wody powierzchniowe ścieki surowe i oczyszczone oraz przemysłowe. Otrzymane rezultaty porównano z wynikami uzyskanymi na podstawie metod alternatywnych.

Związki powierzchniowo czynne (ZPC), inaczej surfaktanty, wykazują zdolność lokowania się na granicy faz i obniżania napięcia powierzchniowego. Mają zatem właściwości myjące i piorące, tworzą stabilne emulsje oraz zdolność zwilżania. Zużycie surfaktantów na osobę w krajach rozwiniętych przekracza 20 kg rocznie, a skala ich zastosowań stale się powiększa. Surfaktanty najczęściej klasyfikuje się ze względu na sposób dysocjacji w środowisku wodnym. Wyróżnia się surfaktanty niejonowe oraz jonowe, w tym surfaktanty anionowe, kationowe i amfoteryczne. Surfaktanty anionowe i niejonowych stanowią najbardziej rozpowszechnione rodzaje tych związków [3,6].

Zjawisko powszechnego występowania ZPC stwarza ryzyko przedostania się ich do środowiska. Po wykorzystaniu, jako produkt odpadowy kierowane są do oczyszczalni ścieków, a następnie mniej lub bardziej zdegradowane trafiają do wód powierzchniowych. Źródłem surfaktantów w środowisku mogą być także niekontrolowane zrzuty ścieków, pochodzących między innymi z nieskanalizowanych gospodarstw domowych. Związki powierzchniowo czynne mają toksyczny wpływ na środowisko oraz wykazują słabą podatność na biodegradację. Obecność surfaktantów w ściekach wpływa także na obniżenie efektywności pracy biologicznych oczyszczalni ścieków [4,5].

Przedstawione powyżej argumenty wskazują na konieczność monitoringu surfaktantów w różnych elementach środowiska. Pewną alternatywę oznaczania ZPC są testy kuwetowe, które prezentują miniaturyzację standardowych sposobów oznaczania. Testy kuwetowe charakteryzują się prostotą wykonania oraz minimalną ilością reagentów, dzięki czemu praktycznie całkowicie wyparły z zastosowania metody klasyczne w laboratoriach badawczych oraz pomiarowo-kontrolnych (np. w oczyszczalniach ścieków). Posiadają jednak pewne istotne ograniczenia: są bardzo kosztowne oraz wymagają stosowania sprzętu dedykowanego dla tego typu metody oraz producenta (odczyt na podstawie kodu kreskowego). Wstępne doniesienia odnośnie stosowana testów kuwetowych w analityce ZPC

wskazują na ich zbyt małą czułość i małą wiarygodność w stosunku do metod standardowych oznaczania ZPC. Na podstawie przedstawionych faktów narodził się praktyczny pomysł porównania możliwości analitycznych testów kuwetowych z metodami stanowiącymi modyfikację metod klasycznych. Procedura oznaczania anionowych związków powierzchniowo czynnych za pomocą testów kuwetowych opiera się na reakcji tej grupy związków z błękitem metylenowym dając barwny kompleks, który oznacza się fotometrycznie po ekstrakcji chloroformem. Jako wzorzec zastosowano dodecylobenzenosulfonian sodu. Analiza niejonowych ZPC (zwłaszcza oksyetylatów) polega na ich reakcji ze wskaźnikiem TBPE, w wyniku czego powstaje barwny kompleks ekstrahowany dichlorometanem i oznaczany fotometrycznie. Wzorzec stanowił Triton X-100 [1,2].

Wyniki analiz próbek modelowych wypadły satysfakcjonująco. Analizowano stężenia odpowiadające granicy oznaczalności danego testu kuwetowego, stężenie odpowiadające środkowemu punktowi kalibracji oraz górną granicę krzywej. Otrzymane wyniki pozwoliły także wyznaczyć precyzję stosowanych metod, co przedstawiono w tabeli poniżej.

Tabela 1. Zestawienie precyzji oznaczeń na poszczególnych poziomach stężeń dla zastosowanych testów kuwetowych

	Surfaktanty niejonowe			**Surfaktanty anionowe**		
Stężenie [mg/l]	0,2	3,0	6,0	0,05	1,0	2,0
RS [mg/l]	0,0098	0,011	0,046	0,0063	0,0055	0,020
RSD [%]	3,55	0,35	0,78	14,26	0,51	0,94

Zawartość ZPC w próbkach środowiskowych oznaczono także za pomocą modyfikacji metod klasycznych: uproszczoną metodą oznaczania surfaktantów anionowych z użyciem błękitu metylenowego (MBAS-upr) oraz metodą jodobizmutanowa oznaczania oksyetylatów z końcowym pomiarem absorbancji kompleksu bizmut-tiomocznik(BiAS-tio), a otrzymane wyniki potwierdzono dodatkiem wzorca do próbki rzeczywistej. Wyniki zawartości związków powierzchniowo czynnych oznaczonych testami kuwetowymi oraz metodami alternatywnymi zestawiono w tabeli poniżej. Należy także dodać, że analizowano próbki o temperaturze pokojowej po uprzednim przesączeniu przez filtr bibuły o średniej szybkości sączenia, a ich pH odpowiadało zakresom wymaganym w stosowanych metodykach. W przypadku oznaczania za pomocą testów kuwetowych próbek o stężeniach przekraczających zakres pomiarowy stosowano odpowiednie rozcieńczenia, a wszystkie stężenia odczytano po czasie zalecanym w instrukcji użytkownika danej metody.

Tabela 2. Zestawienie wyników badań dla próbek rzeczywistych

		Surfaktanty niejonowe [mg//l]		**Surfaktanty anionowe [mg/l]**	
		BiAS-tio	**Test kuwetowy 0,2-6,0 mg/l**	**MBAS-upr**	**Test kuwetowy 0,05-2,0 mg/l**
Wody powierzchniowe	**Warta**	0,045	0,109*	0,050	0,112
	Cybina	0,050	0,147*	0,047	0,321
	Malta	0,052	0,514	0,043	0,204
Ścieki oczyszczone	**I**	0,135	0,198*	0,151	0,237
	II	0,162	0,184*	0,135	0,324
	III	0,373	0,397	0,220	0,308
Ścieki surowe	**I**	2,84	1,20	6,10	7,14
	II	5,04	0,878	3,24	3,91
	III	26,9	18,2**	3,07	23,1**
Ściek przemysłowy		93,7	51,4	0,321	0,787

* wynik szacowany poniżej granicy oznaczalności testu kuwetowego

** ostrzeżenie ze strony aparatu, świadczące o dużym zmętnieniu próbki

Analizując porównanie możliwości analitycznych stosowanych metod stwierdzono pewne ograniczenia zastosowania testów kuwetowych. W przypadku oznaczania niejonowych związków powierzchniowo czynnych jeden z głównych problemów stanowi dość wysoka granica oznaczalności metody. Dyskwalifikuje to zatem wykorzystanie procedury w analizie śladowej, w szczególności w wodach powierzchniowych i w ściekach oczyszczonych. Kolejny problem stanowi wrażliwość metody na obecność związków przeszkadzających w złożonej matrycy próbki. Można to zaobserwować na podstawie wyników otrzymanych dla ścieków surowych i przemysłowych.

W trakcie oznaczania zawartości anionowych związków powierzchniowo czynnych zaobserwowano, że główny problem stanowi rozdział faz w kuwecie oraz wrażliwość metody na substancje przeszkadzające. We wszystkich próbkach środowiskowych na ściankach kuwety występowało charakterystyczne zmętnieni, trudne do usunięcia, które znacząco wpływało na zawyżenie wyników analiz, szczególnie podczas oznaczaniu surfaktantów anionowych w wodach powierzchniowych i ściekach oczyszczonych. Niedogodność powstawania pęcherzyków na ściankach kuwety obserwowano także dla testów do oznaczania niejonowych ZPC, jednak w dużo mniejszym stopniu. Należy wspomnieć, że aparat dedykowany do obsługi testów kuwetowych posiada funkcję, która ma za zadanie informować użytkownika o problemach z przejrzystością próbki w formie komunikatu na wyświetlaczu. Nie zawsze jednak spełnia ona swoje zadanie. Należy wspomnieć, że producent informuje o możliwości powstania emulsji oraz proponuje pewne rozwiązania w celu ułatwienia rozdziału faz, jednak jest to niejednokrotnie proces długotrwały, którego zakończenie trudno przewidzieć.

Podsumowując należy zwrócić uwagę, także na pozytywne aspekty wynikające ze stosowania testów kuwetowych do oznaczania związków powierzchniowo czynnych. Do głównych zalet należy prostota analizy oraz bardzo mała objętość próbki (3,5 ml dla SA i 2,5 ml dla SN). Na szczególną uwagę należy także fakt zamknięcia niebezpiecznych odczynników, takich jak chloroform i dichlorometan w szczelnych kuwetach, ograniczając użytkownika na ich ekspozycję. Niestety testy kuwetowe mają też swoje wady. Przede wszystkim jest nią ich cena (około 20 zł za jedną kuwetę reakcyjną) oraz konieczność posiadania specjalistycznej aparatury, która umożliwia odczyt stężenia. Co prawda najnowszej klasy aparaty umożliwiają także ich wykorzystanie jako tradycyjne spektrofotometry do wykonywania analiz klasycznych.

Wyniki przeprowadzonych badań próbek modelowych są zadowalające, niestety analiza próbek środowiskowych nie wypadła aż tak pomyślnie. Należy zwrócić uwagę na dość wysoką granicę oznaczalności metod, szczególnie testów do oznaczania niejonowych ZPC, co uniemożliwia ich zastosowanie dla wód powierzchniowych. Kolejnym problemem jest podatność na powstawanie trudnych do usunięcia emulsji wewnątrz kuwety oraz wrażliwość komercyjnej metody kuwetowej na złożoność matrycy próbki środowiskowej.

Literatura:

[1] Instrukcja robocza: Anionowe środki powierzchniowo czynne, test kuwetowy, 0,05-2,0 mg/l

[2] Instrukcja robocza: Niejonowe środki powierzchniowo czynne, test kuwetowy, 0,2-6,0 mg/l

[3] B.Wyrwas (2012) *Metodologiczne aspekty biodegradacji związków powierzchniowo czynnych w warunkach laboratoryjnych i w środowisku,* Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań

[4] B.Wyrwas, I. Kruszelnicka, D. Ginter-Kramarczyk(2011) *Wpływ stężenia anionowego związku powierzchniowo czynnego na morfologię osadu czynnego,* Przemysł Chemiczny, 90(9):1743-1748.

[5] B.Wyrwas, I. Kruszelnicka, D. Ginter-Kramarczyk (2011) *Wpływ wybranych anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych na pracę osadu czynnego,* Przemysł Chemiczny 90(4):174-180.

[6] R.Zieliński (2009) *Surfaktanty – budowa, właściwości i zastosowania,* Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego, Poznań

SEPARACJA - POSTER

MODELOWANIE TRANSPORTU JONÓW MIEDZI(II) W UKŁADZIE CIECZ-CIECZ

Jakub Dzierla*, Przemysław Aksamitowski, Maciej Staszak, Karolina Wieszczycka, Krzysztof Alejski

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-101 Poznań
** e-mail: jakub.w.dzierla@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Praca obejmuje zagadnienie modelowania ekstrakcji jonów miedzi z wykorzystaniem ekstrahentów chelatujących w przepływowym układzie ciecz-ciecz. Ekstrakcja miedzi jest prowadzona w mikroreaktorze przepływowym, generującym przepływ segmentowy, gdzie jony miedzi są przenoszone pomiędzy fazą wodą i organiczną, tworzącymi kolejne segmenty. Symulacja działania układu mikroprzepływowego została wykonana z użyciem techniki obliczeniowej dynamiki płynów (CFD). Transport jest prowadzony do momentu ustalenia się stanu równowagi, zmierzonego drogą eksperymentalną. Do szacowania efektywności modelowanego mikroekstraktora, została użyta wydajność ekstrakcji.

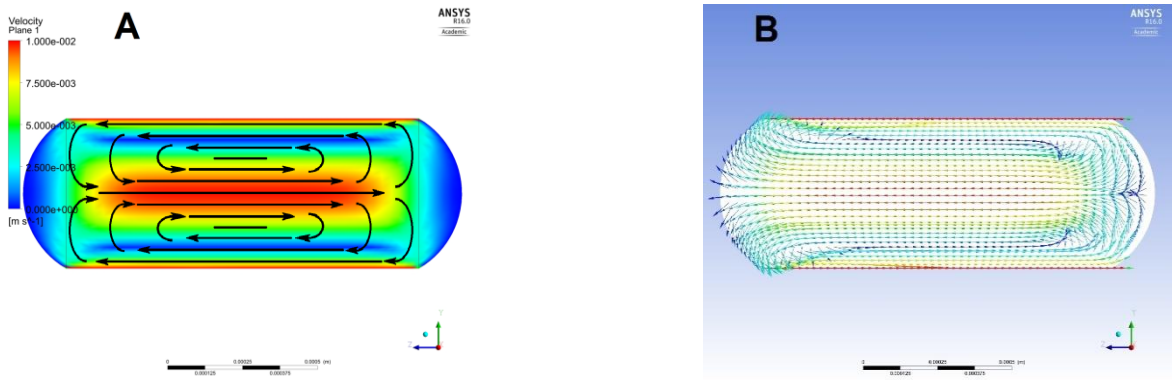
Ekstrakcja ciecz-ciecz jest szeroko stosowanym procesem separacyjnym w przemyśle. Proces ekstrakcji składa się z trzech głównych etapów: mieszania obu faz ciekłych, generowania i stabilizacji kropli lub filmu fazy dyspersyjnej oraz rozdziału obu faz po zakończonym procesie. Jednym z głównych czynników wpływających na efektywność procesu ekstrakcji (E) jest stosunek pola powierzchni międzyfazowej do objętości ekstraktora [1].

Coraz większy nacisk na intensyfikację procesów chemicznych w połączeniu z rozwojem miniaturyzacji pozwoliły na rozwinięcie się technologii mikrokanałów, czy też w przypadku procesów ekstrakcji mikro-ekstraktorów. W mikrokanałach wyróżnia się trzy podstawowe charakterystyki przepływu: równoległy (obie ciecze zajmują pewną część przekroju poprzecznego kanału wzdłuż całej jego długości, a powierzchnia międzyfazowa jest stosunkowo nieduża), segmentowy (obie ciecze wpływają do kanału, tworząc niezależne, następujące po sobie segmenty) oraz pęcherzykowy/kropelkowy (gdy średnica pęcherzyków/kropel fazy dyspersyjnej jest mniejsza niż średnica wewnętrzna kanału) [2-4].

Najbardziej stabilne warunki, przy jednoczesnej dużej powierzchni wymiany masy zapewnia przepływ segmentowy, który zapewnia dwa niezależne mechanizmy transportu masy, tj.: dyfuzja pomiędzy następującymi po sobie segmentami obu faz oraz konwekcja w pojedynczym segmencie wspomagana wewnętrznym mieszaniem. Pomiędzy ściankami kanału a osią segmentu występują siły tarcia. Prowadzi to do wytworzenia się przepływu cyrkulacyjnego wewnątrz każdego z segmentów (Rys. 1.). Cyrkulacja wewnątrz segmentu prowadzi do odnawiania powierzchni międzyfazowej poprzez zmniejszenie stężenia przenoszonego składnika w obszarze przypowierzchniowym (składnik jest rozprowadzany w całej objętości segmentu), prowadzi to do zwiększenia różnicy stężeń pomiędzy obszarem przypowierzchniowym po obu stronach powierzchni międzyfazowej, co z kolei przyśpiesza dyfuzję międzyfazową.

Wykorzystanie mikrokanałów z przepływem segmentowym do poprawy osiągów szybkich reakcji ciecz-ciecz limitowanych transportem masy zostało już przedstawione w literaturze, gdzie wykazano istotny wpływ rozwinięcia powierzchni międzyfazowej i intensywności mieszania wewnątrz segmentów na szybkość transportu masy [5, 6]. Opisana złożoność przepływu wielofazowego sprawia, że badanie takich zjawisk jest żmudne i czasochłonne. Jednym z rozwiązań tej kwestii jest modelowanie

z wykorzystaniem techniki obliczeniowej mechaniki płynów CFD. Szczegółowy przegląd metod symulacji CFD dla przepływu wielofazowego przedstawił Tang i inni [7].



Rysunek 1. A) Rozkład prędkości oraz schematyczne linie przepływu wewnątrz modelowego segmentu w przepływie segmentowym; B) Mapa wektorowa prędkości wzdłuż przekroju poprzecznego modelowego segmentu

Symulację ekstrakcji wykonano dla modelowego mikrokanału o wymiarach podanych w Tabeli 1. Stosunek natężenia przepływu fazy wodnej do przepływu fazy organicznej utrzymano na poziomie 1:1, przy objętościowym natężeniu przepływu wynoszącym 190 ml/s, co daje średnią prędkość liniową przepływu w głównym kanale około 0,015 m/s. Ekstrakcja z wykorzystaniem ekstrahentów chelatujących zachodzi zgodnie z równaniem (1):

$$2HL_{org} + Cu^{2+}{}_{aq} \leftrightarrow CuL_{2_{org}} + 2H^{+}{}_{aq} \tag{1}$$

Początkowe stężenie Cu^{2+} w fazie wodnej wynosi 0,0001 mol/l, natomiast początkowe stężenie ekstrahenta (HL) wynosi 0,001 mol/l. Zastosowanie 5-krotnego nadmiaru ekstrahenta pozwala na osiągnięcie wydajności ekstrakcji na poziomie 90%. Wydajność ekstrakcji liczono używając wzoru (2):

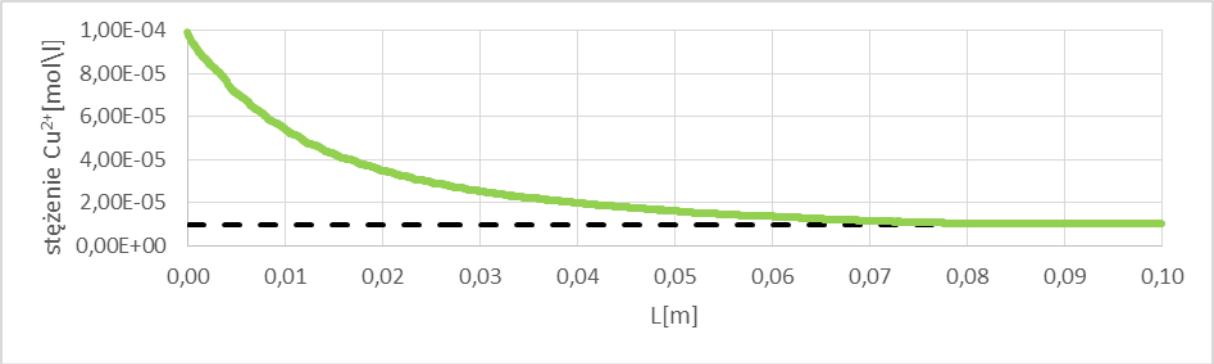
$$E = \frac{C_{aq,in} - C_{aq,out}}{C_{aq,in} - Cu^{*}_{aq}} \tag{2}$$

gdzie: $C_{aq,in}$ - stężenie miedzi w fazie wodnej na wlocie, $C_{aq,out}$ - stężenie miedzi w fazie wodnej na wylocie, C^{*}_{aq} - stężenie równowagowe w fazie wodnej.

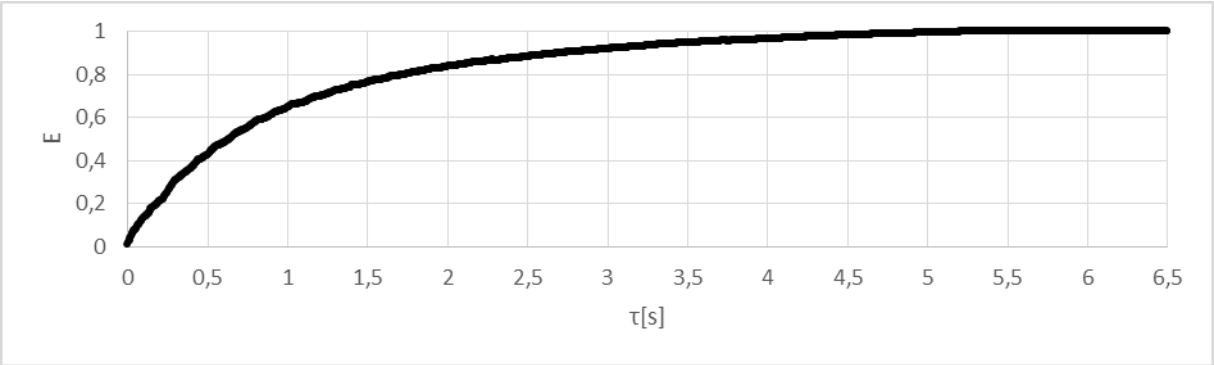
Tabela 1. Parametry geometryczne modelowanego mikrokanału; d-średnica wewnętrzna, L-długość kanału liczona od elementu mieszającego, l_c-długość wlotu fazy ciągłej, l_d-długość wlotu fazy dyspersyjnej, β-kąt pomiędzy wlotem fazy ciągłej a wlotem fazy dyspersyjnej

d[mm]	L[mm]	l_c[mm]	l_d[mm]	β[°]
3.0	100	30	30	90

Na wykresie 1 przedstawiono zależność stężenia Cu^{2+} w fazie wodnej wzdłuż mikrokanału, linią przerywaną zaznaczono stężenie równowagowe. Początkowa szybkość transportu jonów miedzi(II) jest stosunkowo duża i maleje wraz z przemieszczaniem się segmentów wzdłuż mikrokanału. Takie zachowanie wynika ze zmniejszającej się różnicy pomiędzy stężeniem jonów miedzi(II) w fazie organicznej, a ich stężeniem równowagowym, która jest siłą napędową całego procesu.



Wykres 1. Zależność stężenia Cu^{2+} w fazie wodnej wzdłuż mikrokanału



Wykres 2. Zależność wydajności ekstrakcji od czasu przebywania

Na wykresie 2 przedstawiono zależność stopnia ekstrakcji liczonego zgodnie ze wzorem (2) w zależności od średniego czasu przebywania w mikrokanale. Bardzo mała objętość segmentów obu faz (około 0,03 ml) w połączeniu ze znacznym rozwinięciem powierzchni międzyfazowej w mikrokanale (około 500 m^2/m^3) oraz intensywnym mieszaniem wewnątrz każdego z segmentów pozwala na osiągnięcie założonej wydajności ekstrakcji już po około 5,2s.

Otrzymane wyniki są w zgodzie z doniesieniami literaturowymi na temat procesu ekstrakcji prowadzonego w układach mikroprzepływowych. Na podstawie wyników symulacji oraz wstępnych badań laboratoryjnych można stwierdzić, że technika modelowania CFD stanowi dobre narzędzie do początkowego szacowania przebiegu procesu ekstrakcji i ograniczenia liczby wymaganych eksperymentów.

Literatura:

[1] M.N. Kashid, Y.M. Harshe, D.W. Agar (2007) *Liquid-liquid Slug Flow in a Capillary: An Alternative to Suspended Drop or Film Contactors* Industrial & Engineering Chemistry Research 46(25):8420-8430

[2] N. Di Miceli Raimondi, L. Prat, C. Gourdon, J. Tasselli (2014) *Experiments of mass transfer with liquid-liquid slug flow in square microchannels*, Chemical Engineering Science 105:169-178

[3] M.N. Kashid, D.W. Agar, S. Turek (2007) *CFD modelling of mass transfer with and without chemical reaction in the liquid-liquid slug flow microreactor*, Chemical Engineering Science 62(18-20):5102-5109

[4] M. Mirzaie, A.Sarrafi, H. Hashemipour, A. Baghaie, M. Molaeinasab (2017) *CFD simulation and experimental investigation of the copper solvent extraction in a pilot plant pulsed packed column in Sarcheshmeh Copper Complex,* Heat and Mass Transfer 53(6):1995-2008

[5] M.N. Kashid, L. Kiwi-Minsker (2009) *Microstructured Reactors for Multiphase Reactions: State of the Art,* Industrial & Engineering Chemistry Research 48(14):6465-6485

[6] M.N. Kashid, A. Renken, L. Kiwi-Minsker (2011) *Gas-liquid and liquid-liquid mass transfer in microstructured reactors,* Chemical Engineering Science 66(17):3876-3897

[7] H. Tang, L.C. Wrobel, Z. Fan (2004) *Tracking of immiscible interfaces in multiple-material mixing processes,* Computational Materials Science 29(1):103-118

SEPARACJA - POSTER

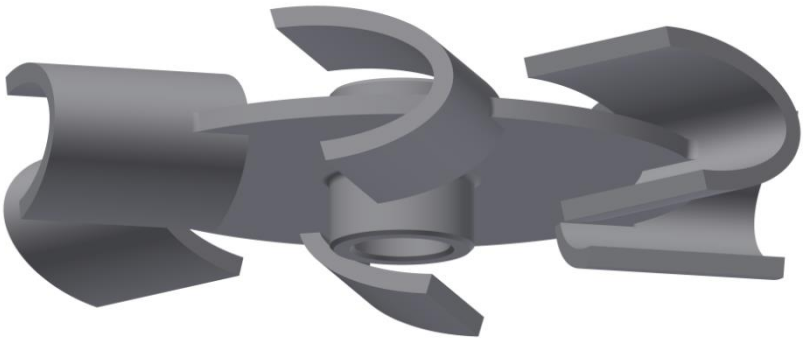
ANALIZA MOCY MIESZANIA NIEUSTALONEGO W BIOREAKTORACH DLA MIESZADŁA BT-6

Sebastian Frankiewicz*, Szymon Woziwodzki

Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań
** e-mail: sebastian.frankiewicz@student.put.poznan.pl*

Abstrakt: Mieszanie jest bardzo ważną operacją jednostkową stosowaną w wielu gałęziach przemysłu w tym w biotechnologii. Ze względu na swą energochłonność i wiele problemów jakie stwarza istnieje konieczność ciągłego badania i szukania nowych rozwiązań w tej dziedzinie. Nową technika mieszania, która może znaleźć zastosowanie w biotechnologii, jest mieszanie nieustalone. W technice tej mieszadło porusza się ze zmienna częstością i kierunkiem obrotów. W pracy tej rozważona zostanie możliwość zastosowania mieszadła BT-6, poruszającego się w sposób nieustalony w bioreaktorach.

W procesach mikrobiologicznych, z udziałem aerobów, prowadzonych w reaktorach istotnym aspektem jest proces mieszania i związany z nim proces napowietrzania, który stanowi jedną z bardziej energochłonnych operacji jednostkowych. Istotna jest również jak najlepsza dyspersja powietrza, gdyż zwiększona zostaje wtedy dostępność tlenu dla mikroorganizmów, a co za tym idzie wydajność procesu [1]. W związku z tym poszukiwane są nowe typy mieszadeł oraz nowe sposoby mieszania.
W niniejszej pracy przedstawiono badania mieszania w układzie gaz-ciecz za pomocą mieszadła BT-6 (Rys. 1.), dla dwóch typów mieszania ustalonego oraz nieustalonego [5]. Mieszanie nieustalone w którym mieszadło porusza się ze zmienna częstością i kierunkiem obrotów [2] może znaleźć zastosowanie w biotechnologii ze względu na brak konieczności stosowania przegród. Przegrody mogą powodować zaleganie materiału za ich ściankami (również biologicznego), co jest procesem niekorzystnym, mogącym prowadzić do zarastania mieszalnika. Mieszadło BT-6 ze względu na kształt łopatek, które mają postać elips przeciętych pod pewnym kątem, bardzo dobrze nadaję się do dyspersji gazu w układach gaz-ciecz. Górną część półelipsy porywa gaz, który zostaje rozproszony przez łopatkę. Natomiast powstawanie kawern gazowych za łopatką mieszadła jest zminimalizowane co wiąże się z mniejszymi spadkami mocy mieszania.



Rysunek 1. Model mieszadła BT-6

W skład stanowiska pomiarowego wchodził zbiornik o średnicy 290 [mm] i wysokości słupa cieczy 290 [mm]. Wprowadzanie powietrza do układu było realizowane za pomocą bełkotki pierścieniowej i dmuchawy. Natężenie wprowadzanego gazu mieściło się w zakresie od 0,5 do 1,2 [m^3/h]. Mieszadło zostało wykonane metodą FDM druku 3D z materiału ABS. Wał na którym zamocowane było mieszadło

napędzany był silnikiem elektrycznym, podłączonym do falownika sterowanego komputerowo. Program umożliwiał okresowe zmiany częstości i kierunku obrotów zgodnie z przebiegiem fali trójkątnej [3][4], badania były prowadzone dla różnej częstości obrotów.

W wyniku przeprowadzonych badań wysunięto następujące wnioski:

- Zarówno mieszanie nieustalone jak i mieszadło BT-6 może znaleźć zastosowanie w bioreaktorach.
- Wraz ze wzrostem częstości oscylacji mieszania nieustalonego gaz-ciecz zauważa się wzrost mocy względnej.
- Aby jednoznacznie ocenić przydatność mieszania nieustalonego w układach gaz-ciecz konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań w tym pomiary współczynnika wnikania masy.
- Druk 3D, a w szczególności metoda FDM ma zastosowanie do tworzenia prototypów badawczych.

Literatura:

[1] M. Adamczak, W. Bednarski, J. Fiedurek (2012) *Podstawy biotechnologii przemysłowej,* Wydawnictwo PWN, Warszawa
[2] M. Yoshida M, I. Ito, K. Yamagiwa, A. Ohakawa, M. Abe, S. Tezura, M. Shimazaki, (2001). *Power characteristics of unsteadily forward–reverse rotating impellers in an unbaffled aerated agitated vessel*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 76(4):383-392
[3] S. Woziwodzki (2013) *Turbulent forward–reverse mixing characteristics in vessel with multipleturbine impellers*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 88(3):483-490
[4] S. Woziwodzki (2016)*Koncepcja konstrukcji mieszadeł BT-4, BT-4E i BT-6*, Materiały wewnętrzne ZIACH, Politechnika Poznańska, Poznań.
[5] S. Frankiewicz (2017) *Badania podstawowe zmodyfikowanego mieszadła BT-6. Praca dyplomowa*, Politechnika Poznańska, Poznań.

SEPARACJA - POSTER

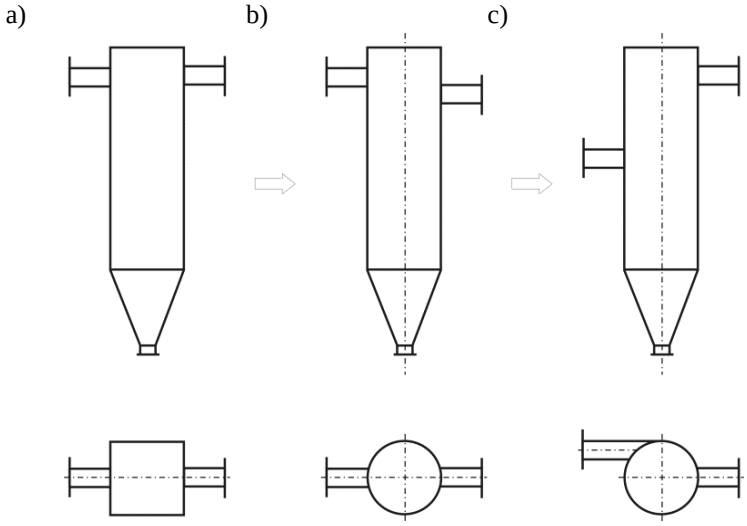
ANALIZA PROCESU SEPARACJI W ZMODYFIKOWANYCH ODPYLACZACH KOMOROWYCH

Andżelika Krupińska*, Marek Ochowiak, Sylwia Włodarczak, Magdalena Matuszak, Małgorzata Markowska

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 61-138 Poznań
** e-mail: andzelika.krupinska@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Występowanie pyłów w powietrzu atmosferycznym stanowi trudny i ważny temat w ochronie środowiska. W związku z tym wciąż poszukiwane są odpowiednie rozwiązania eliminujące lub redukujące emisję tych zanieczyszczeń. Do przeprowadzenia odpylania wstępnego z powodzeniem stosowane są odpylacze grawitacyjne. W pracy przedstawiono efekt prowadzonych badań dotyczących modernizacji klasycznego filtra komorowego. Próby obejmowały zmiany konstrukcji poprzez zastąpienie prostopadłościennej komory komorą cylindryczną, a następnie w celu intensyfikacji procesu wykorzystanie zjawiska ruchu wirowego.

Aspekt ochrony zdrowia jest nierozerwalnie związany z rozwojem technologii i świadomości człowieka w dziedzinie czystości powietrza. Zapewnienie czystego powietrza nabiera coraz większego znaczenia i jest obecnie jednym z zagadnień priorytetowych. Powoduje to wzrost zainteresowania wszelkimi rozwiązaniami prowadzącymi do skutecznej poprawy czystości powietrza. Obszary aplikacji urządzeń odpylających obejmują: ochronę środowiska, technologie produkcyjne, odzysk wartościowych substancji emitowanych jako zanieczyszczenie, usuwanie szkodliwych substancji resztkowych. Odpylacze znajdują zastosowanie w przemyśle drzewnym, meblowym, materiałów budowlanych, spożywczym, chemicznym, paszowym oraz tworzyw sztucznych [1,2].

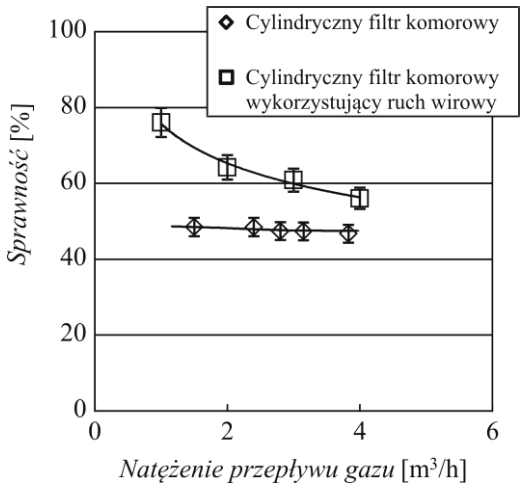


Rysunek 1. Filtr komorowy a) klasyczny, b) cylindryczny, c) wykorzystujący zjawisko ruchu wirowego

Najprostszymi sposobami odpylania jest wykorzystanie zjawiska siły ciężkości (opadania grawitacyjnego) lub siły odśrodkowej. Zarówno odpylacze grawitacyjne, jak i odśrodkowe wykorzystują do procesu odpylania podstawowe zjawiska fizyczne, dla których zajścia wystarczy spełnić łatwe do osiągnięcia warunki [3]. Prosta budowa i zasada działania sprawia, że mimo wielu ograniczeń odpylacze te cieszą się dużym zainteresowaniem [4]. Prowadzone są próby modernizacji tego typu aparatów, co przedstawiono m.in. w pracach [5-7], pozwalające na uzyskanie lepszych efektów oczyszczania

strumienia powietrza przez filtr komorowy. Konstrukcję klasyczną oraz badane konstrukcje zmodyfikowane przedstawiono na rysunku 1.

Materiał badawczy stanowiły piaski pochodzące z piaszczystej plaży z okolic Koszalina. Pierwszym etapem badań było wykonanie analizy piasku według rozmiaru cząstek z wykorzystaniem analizy sitowej. Następnie oceniano sprawność aparatów dla oczyszczania strumienia powietrza z ziaren o średnicach od 100 µm do 600 µm. Badania wykonano dla różnych mas ciała stałego oraz dla różnych objętościowych natężeń przepływu powietrza. Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe wartości sprawności dla zmodyfikowanych cylindrycznych odpylaczy komorowych uzyskane dla cząstek o średnicy 350 µm. Niezależnie od natężenia przepływu strumienia wlotowego uzyskiwano wyższe wartości sprawności dla filtru wykorzystującego zjawisko ruchu wirowego. Im większe natężenie przepływu gazu, tym niższe zaobserwowane sprawności aparatów.



Rysunek 6. Sprawność odpylania dla frakcji cząstek stałych o średnicy 350 µm

Wykazano, że sprawność odpylania jest funkcją natężenia przepływu gazu, rozmiaru odpylanych cząstek i koncentracji pyłu w zanieczyszczonej strudze. Poprzez zmianę konstrukcji urządzenia odpylającego można nie tylko zwiększyć sprawność procesu odpylania, ale i sterować jego parametrami pracy. Dzięki zastąpieniu prostopadłościennej komory przez komorę cylindryczną możliwe było uzyskanie oszczędności materiałów. Otrzymane wyniki mogą znaleźć zastosowanie praktyczne przy projektowaniu cylindrycznych filtrów komorowych oraz odpylaczy wykorzystujących zjawisko ruchu wirowego.

Praca wykonana w ramach działalności statutowej Politechniki Poznańskiej 03/32/DSPB/0702.

Literatura:

[1]W. M. Lewandowski, R. Aranowski (2016) *Technologie ochrony środowiska w przemyśle i energetyce*, PWN, Warszawa
[2] K. B. Schnelle, Ch.A. Brown (2002) *Air pollution control technology handbook*, CRC Press LLC
[3] P. Kabsch (1992) *Odpylanie i odpylacze*, WNT, Warszawa
[4] J. Wei, H. Zhang, Y. Wang, Z. Wen, B. Yao, J. Dong (2017) *The gas – solid flow characteristics of cyclones*, Powder Technology 308:178-192
[5] O. Molerus, M. Glückler (1994) *Development of a cyclone separator with new design*, Powder Technology 86: 37-40
[6] M. Ochowiak, L. Broniarz- Press, O. V. Nastenko (2016) *Oczyszczanie strumienia powietrza w cylindrycznym odpylaczu komorowym*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna 2:66-67
[7] M. Ochowiak, M. Matuszak, S. Włodarczak, M. Ancukiewicz, A. Krupińska (2017) *Analiza wpływu wybranych parametrów na oczyszczanie powietrza w odpylaczu komorowym wykorzystującym zjawisko ruchu wirowego*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna 3:96-97

SEPARACJA - POSTER

ANALIZA SEPARACJI CIECZ-CIAŁO STAŁE W ZMODYFIKOWANYM OSADNIKU WIROWYM

Małgorzata Markowska*, Marek Ochowiak, Szymon Woziwodzki, Magdalena Matuszak, Sylwia Włodarczak, Andżelika Krupińska

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 61-131 Poznań
** e-mail: malgorzata.markowska@doctorate.put.poznan.pl*

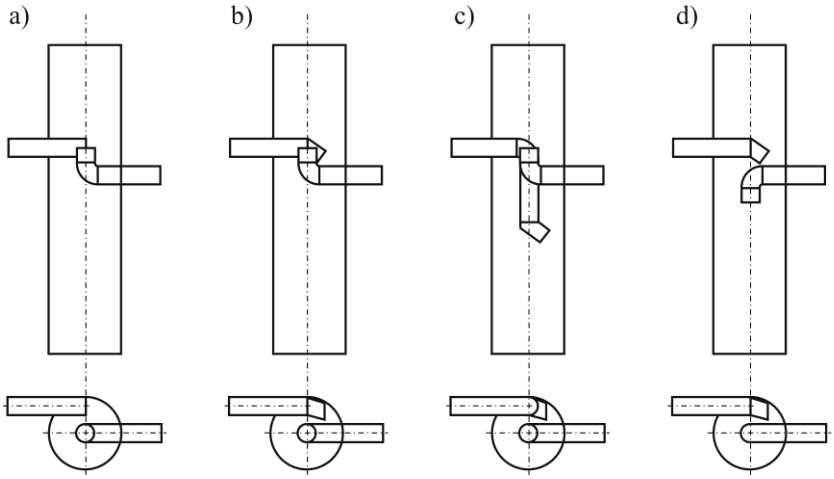
Abstrakt: Współczesny rozwój przemysłowy i gospodarczy powoduje wzrost zanieczyszczeń w wodach opadowych i powierzchniowych i tym samym wymaga podjęcia odpowiednich działań zarządzania odpadami i oczyszczania strumieni cieczy. W związku z tym, podejmowane są liczne badania konstrukcji urządzeń i obiektów podczyszczania wód powierzchniowych, takich jak osadniki wirowe. W pracy przeprowadzono analizę separacji cieczy z zanieczyszczeń ciała stałego w zmodyfikowanym osadniku wirowym dla różnych rozwiązań konstrukcyjnych. Określono konstrukcję o największej sprawności oczyszczania oraz charakteryzującą się najmniejszymi oporami hydraulicznymi i spiętrzeniami cieczy.

Oczyszczanie cieczy, szczególnie wód opadowych i powierzchniowych, ma duże znaczenie dla przemysłu i gospodarki wodno-ściekowej. Zanieczyszczeniami są domieszki i mieszaniny związków organicznych i nieorganicznych. Separacja zawiesin łatwo i trudno opadających oraz koloidów czy substancji ropopochodnych z wód powierzchniowych może nastąpić za pomocą urządzeń zwanych osadnikami [1-6,11]. Szczególną grupą tych aparatów są osadniki wirowe o cylindrycznej budowie, które oprócz siły grawitacyjnej wykorzystują również ruch wirowy wewnątrz urządzenia. Strumień zanieczyszczonej cieczy na wejściu do urządzenia wprawiany jest w ruch wirowy poprzez zastosowanie różnorodnych rozwiązań konstrukcyjnych, takich jak deflektor kierunkowy czy specyficzne styczne ustawienie króćca wlotowego względem głównego zbiornika aparatu [7-10]. Ogólnie rozumiane osadniki charakteryzują się prostotą działania, łatwą eksploatacją oraz umożliwiają swobodne dostosowanie kolejności ich umiejscowienia w wielostopniowym układzie oczyszczania [8,10-12].

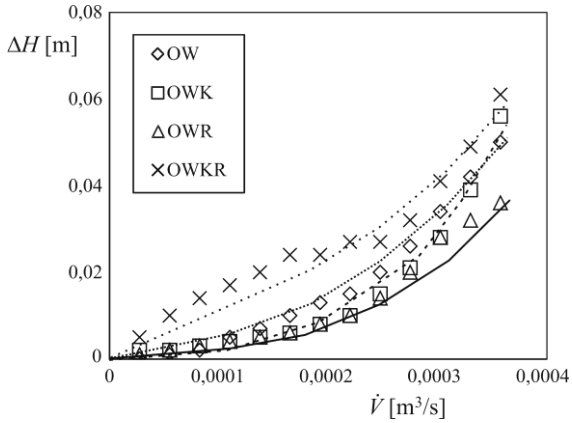
Celem pracy było zbadanie stopnia zatrzymywania cząstek ciała stałego w zmodyfikowanym osadniku wirowym. Zastosowano cztery rozwiązania konstrukcyjne: osadnik wirowy standardowy (OW), z kolankiem kierunkowym (OWK), z rurą profilowaną (OWR) oraz z kolankiem kierunkowym i odwróconym wylotem (OWKR), które przedstawiono schematycznie na Rysunku 1. Materiałem badawczym był piasek nadmorski podzielony na frakcje o następujących zakresach średnic: 100–150, 150–200, 200–300 i >300 μm. Stosowane natężenie przepływu cieczy zawarto w granicach od $2{,}8\cdot10^{-5}$ do $5{,}1\cdot10^{-4}$ [m^3/s].

Na wstępie eksperymentu zbadano jakie obciążenie hydrauliczne może przyjąć dana konstrukcja osadnika wirowego. Zmierzono wysokość spiętrzenia cieczy w urządzeniu w zależności od natężenia przepływu na wejściu do aparatu (rys. 2). Sprawność osadnika, czyli stopień zatrzymywania cząstek ciała stałego w urządzeniu, wyrażana jest w procentach i obliczana jest ze stosunku różnicy masy piasku wprowadzanego do aparatu i masy na wylocie z urządzenia do masy początkowej piasku w strumieniu cieczy. Sprawność osadnika wirowego jest zależna od objętościowego natężenia przepływu, im większe natężenie, tym niższa sprawność (rys. 3). Doniesienia literaturowe dotyczące sedymentacji oraz oczyszczania strumienia cieczy z cząstek ciał stałych, a także prowadzone badania wykazały, że zjawisko opadania jest skuteczną metodą oczyszczania cieczy i zagęszczania zawiesin oraz separacji substancji

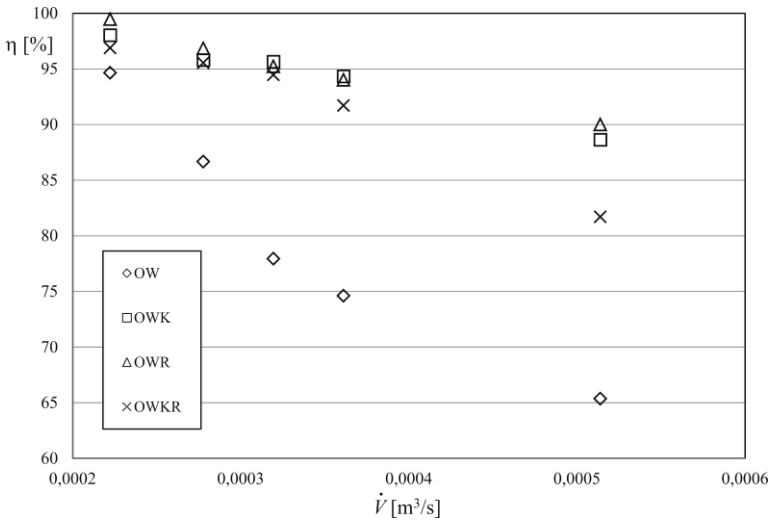
stałych organicznych i nieorganicznych. Metoda ta charakteryzuje się prostotą i szerokim spektrum zastosowania w różnych gałęziach gospodarki [10,11].



Rysunek 1. Przebadane konstrukcje osadników wirowych: a) OW, b) OWK, c) OWR, d) OWKR



Rysunek 2. Wysokość spiętrzenia cieczy w badanych konstrukcjach zmodyfikowanego osadnika wirowego



Rysunek 3. Stopień zatrzymywania ciała stałego w badanym zmodyfikowanym osadniku wirowym dla ziaren piasku o średnicy 150-200 µm

Badania wykazały, że najskuteczniejszy jest osadnik z rurą profilowaną (OWR). Króciec wlotowy ma kształt profilowanej rury skierowanej pionowo w dół i zakończonej kolankiem o kącie nachylenia 45° względem poziomu oraz odchylonym po kątem 30° względem pionu. Natomiast rura wylotowa ułożona

jest o 10 cm niżej niż otwór na króciec wlotowy, skonstruowana jest z kolanka 90° skierowanego ku górze i rury poziomej. Ta konstrukcja aparatu charakteryzuje się największą sprawnością oczyszczania strumienia cieczy z frakcji ciężkiej i najmniejszymi wartościami spiętrzeń hydraulicznych występujących w komorze aparatu. Analizowano ponadto opory lokalne na aparacie. Wybrana najlepsza konstrukcja OWR charakteryzuje się najmniejszym współczynnikiem oporu o średniej wartości 1,8.

Podsumowując, wykazano, że najskuteczniejszym spośród przebadanych konstrukcji jest osadnik z rurą profilowaną (OWR), który charakteryzuje się najniższymi spiętrzeniami cieczy i co się z tym wiąże najniższym współczynnikiem oporu lokalnego oraz najwyższą sprawnością procesu separacji ciecz-ciało stałe.

Literatura:

[1] B. Cywiński, S. Gdula, E. Kempa, J. Kurbiel, H. Płoszański (1983) *Oczyszczanie ścieków. Oczyszczenie mechaniczne i chemiczne*, Wydawnictwo Arkady, Warszawa

[2] J. Bandrowski, H. Merta, J. Zioło (2001) *Sedymentacja zawiesin. Zasady i projektowanie*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice

[3] M. Ochowiak, M. Matuszak, S. Włodarczak, M. Ancukiewicz, A. Gościniak (2016) *Badania sprawności oczyszczania strumienia wód opadowych w osadnikach-piaskownikach wirowych*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna 55(5):199-200

[4] M. Ochowiak, M. Matuszak, S. Włodarczak, M. Ancukiewicz, A. Krupińska (2017) *The modified swirl sedimentation tanks for water purification*, Journal of Environmental Management 189:22-28

[5] M. Ochowiak, M. Matuszak, S. Włodarczak, M. Ancukiewicz, A. Krupińska (2017) *Ocena pracy zmodyfikowanego osadnika wirowego do oczyszczania strumienia wody zanieczyszczonej frakcją lekką*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna 56(4):132-133

[6] Z. Orzechowski, J. Prywer, R. Zarzycki (1997) *Mechanika płynów w inżynierii środowiska*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa

[7] Eco-Plast (2014) *Katalog osadniki piasku*, Pleszew

[8] Ecol-Unicon Sp. z o.o. (2015) *Katalog projektanta*, Gdańsk

[9] Pur Aqua Sp. z o.o. (2017) *Osadniki wirowe*, Warszawa

[10] Wavin Polska S.A. (2015) *Systemy do zagospodarowania wód deszczowych*, Katalog produktów, Buk

[11] A.L. Kowal, M. Świderska-Bróż (2000) *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa – Wrocław

[12] C. Forster (2003) *Wastewater treatment and technology*, Thomas Telford, London

SEPARACJA - POSTER

METODY ZWIĘKSZENIA EFEKTYWNOŚCI INHALACJI MEDYCZNYCH

Magdalena Matuszak[1]*, Marek Ochowiak[1], Michał Doligalski[2], Sylwia Włodarczak[1], Andżelika Krupińska[1], Małgorzata Markowska[1]

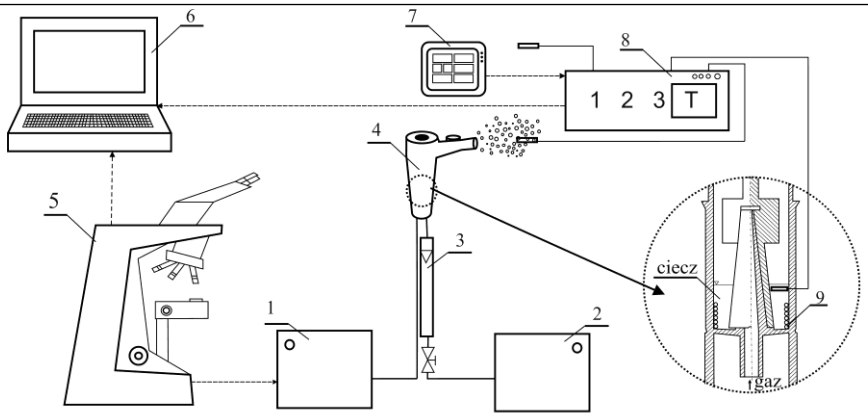
[1] *Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 61-138 Poznań*
[2] *Instytut Metrologii, Elektroniki i Informatyki, Uniwersytet Zielonogórski, ul. prof. Z. Szafrana 2, 65-516 Zielona Góra*
** e-mail: magdalena.matuszak@put.poznan.pl*

Abstrakt: Współczesne choroby układu oddechowego zalicza się do jednych z najczęstszych i najszybciej rozwijających się chorób na świecie. W związku z tym, aerozoloterapia należy do ciągle rozwijających się dziedzin nauki, co z kolei prowadzi do pojawienia się nowych i skuteczniejszych leków oraz nowoczesnych urządzeń rozpylających. W pracy przedstawiono metody poprawy efektywności procesu atomizacji w nebulizatorze pneumatycznym. Zaprojektowano, wykonano i przebadano zmodyfikowaną głowicę rozpylającą. Przeanalizowano wpływ temperatury rozpylanej cieczy, objętościowego natężenia przepływu gazu oraz dodatkowego napowietrzania cieczy w naczyńku nebulizacyjnym na charakter generowanego aerozolu. Wykazano, że zmodyfikowana konstrukcja nebulizatora umożliwiająca jednoczesne ogrzewanie i napowietrzanie cieczy przyczynia się do zmniejszenia analizowanej średniej średnicy Sautera oraz mediany rozkładu liczbowego, a widma rozpylania stają się bardziej jednorodne.

Rozpylanie cieczy znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle. Proces ten jest wykorzystywany m.in. w zabiegach agrotechnicznych, produkcji proszków, suszeniu rozpyłowym, wytwarzaniu emulsji czy aerozoloterapii [1-6]. Aerozoloterapia ze względu na szereg zalet, do których zalicza się: bezbolesna, szybka, łatwa i wygodna aplikacja leku, niska inwazyjność, indywidualny dobór dawki oraz rodzaju leku, cieszy się coraz większym zainteresowaniem [4]. Warto dodać, że obecnie choroby układu oddechowego zalicza się do jednych z najczęstszych i najszybciej rozwijających się chorób na świecie, z którymi zmagają się ludzie w każdym wieku [7,8]. Autorzy licznych prac [9-12] wykazali, że zastosowanie dodatkowego napowietrzania cieczy oraz wzrost temperatury rozpylanej cieczy przyczynia się do poprawy efektywności procesu atomizacji (zaobserwowano zanik kropel o znaczących średnicach, wzrost liczby kropel o średnicach mniejszych, a widmo rozpylania przyjmuje charakter zbliżony do jednorodnego). Zaobserwowane zjawisko jest korzystne w aerozoloterapii wziewnej, bowiem wyłącznie krople o średnicach ≤ 5 μm deponują się w dolnych drogach oddechowych [4].

Celem pracy było zwiększenie efektywności procesu atomizacji wodnego roztworu soli fizjologicznej o stężeniu 0,9% wag., prowadzonego w nebulizatorze pneumatycznym. Oszacowano wpływ wzrostu temperatury rozpylanej cieczy oraz zastosowania dodatkowego napowietrzania cieczy zalegającej w głowicy rozpylającej na proces nebulizacji.

W skład stanowiska doświadczalnego wchodzą następujące elementy: nebulizator pneumatyczny MedelJet Family (szybkość inhalacji to 0,28 [ml/min], maksymalne ciśnienie to 230 [kPa]) z naczyniem nebulizacyjnym MedelJet Basic o zmodyfikowanej konstrukcji (zaopatrzony w końcówkę do nosa), rotametr gazowy, mikroskop optyczny Nikon Eclipse 50i z kamerą Opta-Tech, komputer z oprogramowaniem Image-Pro Plus firmy Media Cybernetics, element wykonawczy z sondami pomiarowymi, element grzewczy oraz platforma komputerowa Raspberry Pi (Rys. 1). Badania prowadzono w temperaturze otoczenia 20±1°C oraz przy wilgotności powietrza 60±1%.



Rysunek 1. Schemat stanowiska doświadczalnego: 1,2 – nebulizator pneumatyczny, 3 – rotametr gazowy, 4 – zmodyfikowana głowica rozpylająca, 5 – mikroskop, 6 – laptop, 7 – platforma komputerowa Raspberry Pi, 8 – element wykonawczy z sondami pomiarowymi, 9 – uzwojenie grzewcze

Głowicę rozpylającą MedelJet Basic o standardowej konstrukcji poddano modyfikacji w celu wprowadzenia do układu dodatkowego strumienia gazu napowietrzającego ciecz oraz ogrzania rozpylanej cieczy. W dnie naczynia nebulizującego wykonano cztery otwory, umożliwiające wprowadzenie do układu cztery rurki, poprzez które przetłaczano za pomocą kolektora podłączonego do nebulizatora pneumatycznego tego samego typu dodatkowy strumień gazu. Badania prowadzono w zakresie natężeń przepływu dodatkowego strumienia powietrza napowietrzającego wynoszącym $0 \div 8{,}33 \cdot 10^{-5}$ [m^3/s]. Regulację natężenia przepływu gazu umożliwiło zastosowanie zaworu. Ponadto, w celu ogrzania rozpylanej cieczy, głowicę nebulizującą wyposażono w element grzewczy pod postacią zwoju grzewczego, który wykonano z drutu oporowego o średnicy 0,7 mm i oporności 2,85 [Ω/m] z warstwą wierzchnią z politetrafluoroetylenu. Badaną ciecz poddano rozpylaniu w temperaturze od 20 do 60°C.

W celu określenia wielkości kropel generowanego aerozolu wykorzystano metodę wyłapywania kropel na ciecz immersyjną (olej). Na szklaną płytkę równomiernie rozprowadzoną cienką warstwę oleju, na której następnie wyłapywano krople rozpylanej cieczy. Następnie badane próbki umieszczano na stoliku mikroskopu i fotografowano. Komputerowa analiza uzyskanych obrazów pozwoliła na określenie średnic kropel powstałego aerozolu. Dokładność pomiaru średnicy kropli to ±0,3 μm. Analizie poddano około 5000 kropel dla każdej serii pomiarowej. Na podstawie przeprowadzonych badań określono średnią średnicę Sautera (*SMD*) oraz medianę rozkładu liczbowego (*CMD*), które szczegółowo opisano w pracy Lefebvre [1]. Średnie średnice stanowią wielkości poglądowe i umowne, pozwalające w uproszczony sposób na ocenę jednorodności uzyskanych rozkładów średnic kropel. Należy pamiętać, że średnie średnic kropel oraz widma rozpylania odgrywają kluczową rolę w przemyśle medycznym i farmaceutycznym, gdzie kluczowe jest generowanie aerozoli o charakterze monodyspersyjnym [4].

Przeprowadzone badania wykazały, że zarówno temperatura atomizowanej cieczy, jak i dodatkowe jej napowietrzanie mają znaczący wpływ na charakter wytwarzanego aerozolu. Na podstawie uzyskanych rozkładów wielkości kropel aerozolu zaobserwowano, że na skutek wzrostu temperatury rozpylanej oraz zastosowania dodatkowego napowietrzania cieczy następuje zanik kropel o średnicach największych, jak również wzrost liczby kropel o mniejszych średnicach. Dodatkowo zaobserwowano, że widmo rozkładu ulega przesunięciu w kierunku mniejszych średnic kropel aerozolu średnic kropel oraz cechuje się większą jednorodnością. Oszacowane na podstawie przeprowadzonych badań wartości średnich średnic ulegają zmniejszeniu w wyniku wzrostu temperatury cieczy oraz wprowadzenia do układu dodatkowego strumienia gazu (w postaci pęcherzyków powietrza). Wartości *SMD* oraz *CMD* ulegają zmniejszeniu także na skutek wzrostu objętościowego natężenia przepływu gazu w zakresie od 0 do $8{,}33 \cdot 10^{-5}$ [m^3/s].Warto podkreślić, że wartość mediany rozkładu liczbowego uległa zmniejszeniu w przybliżeniu o 50% wraz ze wzrostem natężenia przepływu gazu z $1{,}39 \cdot 10^{-5}$ [m^3/s] do $8{,}33 \cdot 10^{-5}$ [m^3/s].

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że średnica kropel aerozolu oraz widmo rozpylenia w istotny sposób zależą od temperatury nebulizowanej cieczy oraz objętościowego natężenia przepływu napowietrzającego gazu. Zastosowanie ogrzewania cieczy zalegające w głowicy rozpylającej oraz jej dodatkowego napowietrzania prowadzi do zmniejszenia średnic kropel, ponadto uzyskane widma rozpylania stają się bardziej jednorodne, a aerozol przyjmuje charakter bardziej monodyspersyjny.

Praca wykonana w ramach działalności statutowej Politechniki Poznańskiej 03/32/DSPB/0702.

Literatura:

[1] A.H. Lefebvre (1989) *Atomization and sprays*, Hemisphere Publishing Corporation, New York
[2] C.T. Crowe (2006) *Multiphase flow handbook*, Taylor and Francis Group, Boca Raton.
[3] P.D. Hede, P. Bach, A.D. Jensen (2008) *Two-fluid spray atomization and pneumatic nozzles for fluid bed coating/agglomeration purposes: a review*, Chemical Engineering Science 63:3821-3842
[4] T.R. Sosnowski (2012) *Aerozole wziewne i inhalatory*, Politechnika Warszawska, Warszawa
[5] M. Schlender, A. Spengler, H.P. Schuchmann (2015) *High-pressure emulsion formation in cylindrical coaxial orifices: influence of cavitation induced pattern on oil drop size*. International Journal of Multiphase Flow 74:84-95
[6] M. Ochowiak, M. Matuszak, S. Włodarczak (2017) *The analysis of pneumatic atomization of Newtonian and non-Newtonian fluids for different medical nebulizers*, Drug Development Industrial Pharmacy 1:1-12
[7] C. Marianecci, L. Di Marzio, F. Rinaldi, M. Carafa, F. Alhaique (2011) *Pulmonary delivery: innovative approaches and perspectives*, Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology 2:567-575
[8] R. Pahwa, G. Pankaj, M. Singh, M. Piplani, A.K. Lamba (2012) *Nebulizer therapy: a platform for pulmonary drug delivery*, Der Pharmacia Sinica 3(6):630-636
[9] F.J. Petersen (2004) *A new approach for pharmaceutical sprays. Effervescent atomization. Atomizer design and spray characterization*, The Danish University of Pharmaceutical Sciences, Department of Pharmaceutics (Ph.D. Thesis), Kopenhaga
[10] L. Broniarz-Press, M. Matuszak, M. Ochowiak (2016) *Wpływ temperatury cieczy na proces rozpylania w nebulizatorze pneumatycznym*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna 1:12-13
[11] M. Ochowiak, M. Matuszak (2017) *The effect of additional aeration of liquid on the atomization process for a pneumatic nebulizer*, European Journal of Pharmaceutical Sciences 97:99-105
[12] M. Ochowiak, M. Doligalski, L. Broniarz-Press, M. Matuszak, A. Gościniak (2016) *Characterization of sprays for thermo-stabilized pneumatic nebulizer*, European Journal of Pharmaceutical Sciences 85:53-58

SEPARACJA - POSTER

IMPLEMENTACJA STEROWNIKA LOGICZNEGO DO STABILIZACJI TEMPERATURY AEROZOLU LECZNICZEGO

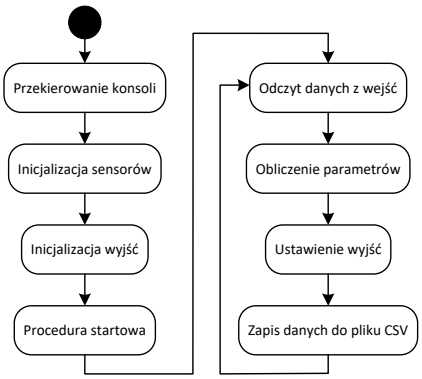
Marek Ochowiak[1]*, Anna Gościniak[1,3], Magdalena Matuszak[1], Michał Doligalski[2]

[1]*Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 61-131 Poznań*
[2] *Instytut Metrologii, Elektroniki i Informatyki, Uniwersytet Zielonogórski, ul. prof. Z. Szafrana 2, 65-516 Zielona Góra*
[3]*Phytopharm Klęka S.A., Klęka 1, 63-040 Nowe Miasto nad Wartą*
** e-mail: marek.ochowiak@put.poznan.pl*

Abstrakt: W pracy przedstawiono wykorzystanie kontrolera logicznego do stabilizacji temperatury aerozolu leczniczego uzyskiwanego podczas inhalacji. Zaprojektowano, wykonano, zaimplementowano i przebadano zmodyfikowaną konstrukcję sterowanego inhalatora pneumatycznego. Wykazano, że zmodyfikowany inhalator wyposażony w czujniki oraz sterownik temperatury umożliwia uzyskanie lepszej, z punktu widzenia inhalacji medycznych, jakości sprayu oraz przyczynia się do poprawy bezpieczeństwa terapii wziewnej.

Choroby układu oddechowego stanowią jeden z głównych problemów współczesnej medycyny. Zmiany klimatyczne, zanieczyszczenia powietrza, wód, czy gleby sprzyjają pojawianiu się nowych szczepów drobnoustrojów, co sprawia, że z powodu coraz większej zachorowalności znaczenie tych chorób stale rośnie. Wymienione czynniki zmuszają środowisko medyczne do poświęcenia większej uwagi metodom leczenia. Minione lata zaowocowały w rozwój nowych sposobów diagnostyki, leczenia, zapobiegania i rehabilitacji w pneumologii [1]. W procesie rozpylania niezwykle istotnym parametrem jest wielkość kropel rozpylanej cieczy, na którą ma wpływ, zarówno lepkość, jak i temperatura. Dzięki współczesnym rozwiązaniom konstrukcyjnym, stanowi ona własność, którą można regulować, dzięki czemu możemy sterować również miejscem depozycji leku w układzie oddechowym [1,4]. Ostatnie lata to rozwój nowych konstrukcji generatorów inhalacyjnych, nowych leków oraz systemów miejscowego leczenia chorób dróg oddechowych oraz ich profilaktyki [4,5]. Coraz częściej w urządzeniach medycznych stosuje się elementy zautomatyzowane [5]. Skuteczność aerozoloterapii i jej bezpieczeństwo są najczęstszymi problemami współczesnej terapii wziewnej. Na skuteczność składają się cechy fizyko-chemiczne aerozolu, rozmaite techniki rozpraszania, odpowiedni wybór leku oraz konieczna edukacja pacjenta i personelu medycznego [4]. Niezwykle ważnym parametrem inhalowanego roztworu jest jego temperatura. U wylotu z dyszy nagłe rozprężenie gazu wywołuje obniżenie temperatury aerozolu o 10–15°C, co może niekorzystnie wpływać na homeostazę błony śluzowej, a u chorych z nadreaktywnością oskrzeli powodować ich skurcz. Ponadto jest nieodpowiedni dla niemowląt, noworodków, alergików i innych chorych nadwrażliwych . Szczególnie niekorzystne pod tym względem są inhalatory pneumatyczne. Większość urządzeń dostępnych na rynku wytwarza taki właśnie zimny aerozol [3].
Celem pracy było zaprojektowanie, wykonanie, zaimplementowanie i przebadanie zmodyfikowanego inhalatora pneumatycznego wyposażonego w sterownik oparty na platformie Raspberry Pi. Badania przeprowadzono z użyciem prototypu inhalatora ze stabilizacją temperatury, do budowy którego wykorzystano komercyjne komponenty (*COTS ang. Commercial Off-The-Shelf*) nebulizatora oraz komputera jednoukładowego (*SBC ang. Single Board Computer*). Za stabilizację temperatury na określonym poziomie odpowiada regulator zaimplementowany z wykorzystaniem komputera Raspberry Pi. System sterowania umożliwia: nastawienie wartości parametru układu regulacji, monitoring parametru układu regulacji, kontrolę i stabilizację parametru układu regulacji, tworzenie bazy danych, prezentację

wyników, zmianę parametrów pracy regulatora. Prototyp wyposażono w trzy sondy pomiarowe. Każda z sond zawiera czujnik temperatury Maxim DS18B20, którego zakres pomiarowy (–55°C do 125°C) pokrywa zakres temperatury (cieczy i aerozolu) w trakcie przeprowadzanych badań. Dokładność pomiaru wynosi ±0,5°C w zakresie od –10°C do 85°C przy rozdzielczości od 9 do 12 bitów. Elementem wykonawczym w przyjętym rozwiązaniu jest drut oporowy wraz z przekaźnikiem. W celu realizacji założeń aparatury wykorzystywano przekaźnik RM3 5V 10A/125VAC. Sterowanie modułem przekaźnika następuje bezpośrednio przez port GPIO Raspberry Pi, ze względu na niewielkie napięcie cewki zasilania wynoszące 5V. Grzałkę służącą do podgrzewania cieczy w naczynku nebulizacyjnym wykonano z drutu oporowego pokrytego PTFE. Oprogramowanie zainstalowane na komputerze Raspberry Pi umożliwia konfigurację parametrów, a sterownik logiczny realizuje algorytm sterownika dwupołożeniowego zaimplementowanego w języku JAVA. Cykl sterowania przedstawiono na Rysunku 1.



Rysunek 1. Algorytm sterownika temperatury

Ponieważ wytwarzany przez większość urządzeń, znajdujących się na rynku tzw. zimny aerozol, jest często niekorzystny dla pacjentów, podjęto próbę modyfikacji inhalatora mającej na celu wytwarzanie aerozolu o podwyższonej temperaturze, a tym samym układu dyspersyjnego o znacznie zmniejszonym rozkładzie wielkości cząstek. Oprogramowanie sterownika logicznego realizującego algorytm sterownika dwupołożeniowego zaimplementowano na platformie komputerowej Raspberry Pi. Aparat w krótkim czasie pozwala na osiągnięcie zadanej temperatury oraz posiada zdolność kontrolowania i stabilizacji temperatury utrzymując stałą wartość zadaną przy jednoczesnej kompensacji zakłóceń. Analiza pracy układu regulacji temperatury głowicy nebulizacyjnej pokazała, że urządzenie spełnia założone cele, korzystnie wpływając na rozmiar powstających cząstek aerozolu. Zwiększenie temperatury cieczy w głowicy nebulizacyjnej przyczynia się do zmniejszenia średniej średnicy kropel. Wzrost temperatury prowadzi zatem do przesunięcia histogramów zliczeń średnich średnic kropel w kierunku mniejszych wartości. Mniejsze krople aerozolu pozwalają na dotarcie leku do dalszych odcinków dróg oddechowych, dzięki czemu zwiększają bezpieczeństwo i wydajność procesu inhalacji. Ponadto wykorzystana platforma sprzętowa pozwala na zrealizowanie założeń pracy, ale także dalszą modyfikację i przyszłą rozbudowę systemu.

Literatura:

[1] T.R. Sosnowski (2012) *Aerozole wziewne i inhalatory*, Politechnika Warszawska, Warszawa
[2] Z. Orzechowski, J. Prywer (2008) *Wytwarzanie i zastosowanie rozpylonej cieczy*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa, Warszawa
[3] B. Karolewicz, J. Pluta, D. Haznar, (2009) *Nebulizacja, jako metoda podawania leków*, Farmacja Polska 65(4):291-304
[4] J. Alkiewicz (1997) *Aerozoloterapia w astmie oskrzelowej u dzieci*. Alergia Astma Immunologia 2(1):25-34
[5] M. Ochowiak, M. Doligalski, L. Broniarz-Press, M. Matuszak, A. Gościniak (2016) *Characterization of sprays for thermo-stabilized pneumatic nebulizer*, European Journal of Pharmaceutical Sciences 31(85):53-58

SEPARACJA - POSTER

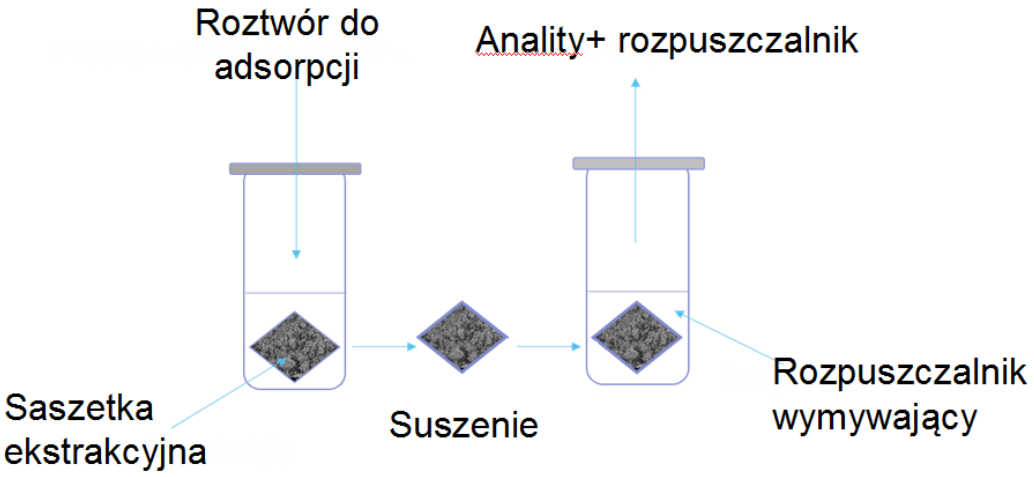
MIKROEKSTRACJA NA SASZETKACH W IZOLACJI ZWIĄZKÓW UWALNIANYCH Z WYPEŁNIEŃ DENTYSTYCZNYCH

Kornelia Poniedziałek*, Katarzyna Bielicka-Daszkiewicz

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań
** e-mail: kornelia.c.poniedzialek@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Mikroesktracyjna metoda analityczna, jaką zastosowano do izolacji związków uwalnianych z wypełnień dentystycznych jest metodą stosunkowo nową. Niniejsze badania skupiły się na omówieniu i doborze poszczególnych parametrów metody mikroesktrakcyjnej, t.j. rodzaj zastosowanego sorbentu, jego ilość w saszetce ekstrakcyjnej, dobór rozpuszczalnika wymywającego, czas adsorpcji i desorpcji. Dodatkowo na podstawie otrzymanych wyników określono kinetykę procesu adsorpcji wybranych analitów na sorbencie zamkniętym w saszetce ekstrakcyjnej. Do wykonania saszetek ekstrakcyjnych wykorzystano 4 materiały półprzepuszczalne: materiał celulozowy (bibułę) oraz polipropylenowy, membrany z polifluorku winylidenu oraz polimerowe membrany inkluzyjne (PIM) zbudowane z polichlorku winylu z wbudowaną cieczą jonową jako przenośnikiem.

Mikroekstrakcyjna metoda analityczna wykorzystująca saszetki z zamkniętym wewnątrz materiałem sorpcyjnym jest stosunkowo nową metodą, którą zastosowano w niniejszych badaniach do izolacji związków uwalnianych z wypełnień stomatologicznych z roztworów wodnych. Celem badań była optymalizacja warunków metody mikroekstrakcyjnej, t.j. dobór sorbentu, ilości materiału sorpcyjnego zamkniętego w saszetce ekstrakcyjnej, rozpuszczalnika wymywającego oraz czasu adsorpcji i desorpcji. Ponadto w badaniach wykorzystano kilka materiałów półprzepuszczalnych do wykonania saszetek sorpcyjnych. Zastosowana technika polega na zanurzaniu saszetki sorpcyjnej w roztworze zawierającym analizowane związki i mieszaniu układu w czasie adsorpcji, następnie saszetka suszona jest na powietrzu i umieszczana na czas desorpcji w roztworze wymywającym. Próbki roztworów pobierane były po każdym z etapów i analizowane za pomocą chromatografii gazowej (GC). Schemat przeprowadzenia mikroekstrakcji do fazy stałej przedstawiono na Rys.1.



Rysunek 1. Schemat przebiegu procesu mikroekstrakcji

Obecnie stosowane wypełnienia dentystyczne zawierają takie składniki jak: sieciujące dimetakrylany, wypełniacze (np. szkło lub ditlenek krzemu) oraz fotoinicjatory odpowiadające za zainicjowanie reakcji polimeryzacji podczas fotoutwardzania takiego wypełnienia. Od lat badania nad materiałami naprawczymi w stomatologii opierają się na doborze nowych monomerów, inicjatorów czy zastosowaniu różnych wypełniaczy np. modyfikowanych hydroksyapatytów [1]. W niniejszych badaniach podjęto się zbadania procesów adsorpcji i desorpcji związków uwalnianych z modelowych materiałów stomatologicznych. Składniki wypełnień stomatologicznych wraz z czasem i ekspozycją na różne czynniki uwalniają się, co zostało zbadane w pracy [2]. Substancje, jakie uwalniały się z wypełnień dentystycznych to m.in. nieprzereagowane substraty, jak np. monomery (dimetakrylan glikolu trietylenowego, metakrylan hydroksyetylu), inicjatory (chinon kamforowy, benzoesan 4-dimetyloaminoetylu) oraz produkty degradacji tych związków, jak np. metoksyfenol, fenol, kamfora. Związki sorbowano z roztworu wodnego sztucznej śliny (SAGF) przygotowanej według procedury podanej w literaturze [3].

Jako sorbenty w badaniach ekstrakcyjnych wykorzystano dwa materiały: zeolit 13X oraz mezoporowaty glinokrzemian Al-MSU. Oba materiały są materiałami syntetycznymi, o różnej wielkości porów i powierzchni właściwej. Materiały zostały wcześniej dokładnie scharakteryzowane w literaturze i wykazują dobre właściwości sorpcyjne zarówno w adsorpcji gazów jak i w sorpcji z roztworów ciekłych [4,5]. Ilość sorbentu zamkniętego w saszetce dobrano doświadczalnie – zbadano sorpcję na saszetkach ekstrakcyjnych z różnymi masami sorbentu od 50 mg do 200 mg. Jako optymalną ilość materiału sorpcyjnego wybrano 150 mg ze względu na dobrą wydajność adsorpcji i umiarkowane upakowanie materiału w przygotowanej saszetce o wymiarach 1 x 1,5 cm (ważnym aspektem jest to, aby materiał miał możliwość przesypywania się w saszetce podczas mieszania w czasie adsorpcji/desorpcji dla ułatwienia dyfuzji cząsteczek adsorbatu).

Jednym z etapów opracowania optymalnych warunków izolacji związków uwalnianych z wypełnień dentystycznych był dobór czasu adsorpcji i desorpcji. Wykonano badania na roztworach wodnych adsorbatów pobierając próby w ustalonych odstępach czasu. Na podstawie badań ustalono czas adsorpcji i desorpcji, w jakim ustala się stan równowagi w roztworze adsorbatów, oraz bazując na otrzymanych wynikach spróbowano określić kinetykę procesu adsorpcji wyznaczając ją za pomocą równań pseudo-pierwszego oraz pseudo-drugiego rzędu.

Do przygotowania saszetek ekstrakcyjnych wykorzystano różne materiały półprzepuszczalne: materiał bibułowy, polipropylenowy, membrany z polifluorku winylidenu dostępne komercyjnie (średnica porów 0,45µm) oraz polimerowe membrany inkluzyjne (PIM) z polichlorku winylu z wbudowaną cieczą jonową Cyphos IL101 jako przenośnikiem. Dla każdego z zastosowanych materiałów uzyskano różne wydajności ekstrakcji i stopnie odzysku. Największą wydajność adsorpcji otrzymano dla saszetek wykonanych z polimerowych membran inkluzyjnych (PIM) – od 30 do 65%, jednak dla tego samego materiału stopnie odzysku były najniższe – od 3 do 25% (w zależności od analizowanego związku). W przypadku saszetek z materiałów celulozowych (bibuła), polipropylenowych i z polifluorku winylidenu otrzymano średnie wydajności adsorpcji odpowiednio: 22,5%, 27,4% oraz 30,8 %. W przypadku desorpcji zaadsorbowane związki w największym stopniu zostały wymyte z sorbentów zamkniętych w saszetkach z bibuły oraz polipropylenu (od 40 do 98% zaadsorbowanych substancji).

Literatura:

[1] N. Moszner, U. Salz (2001) *Progress in Polymer Science (Oxford)*26(4): 535-576

[2] Z. Okulus, *Otrzymywanie oraz charakterystyka dentystycznych materiałów kompozytowych* (rozprawa doktorska), 2017, Politechnika Poznańska, Poznań

[3] J.-Y. Gal, Y. Fovet, M. Adib-Yadzi (2001) *About a synthetic saliva for in vitro studiem*, Talanta 53:1103–1115

[4] S. J. Chen, M. Zhu, Y. Fu, Y. X. Huang, Z. C. Tao, W. L. Li (2017*) Using 13X, LiX, and LiPdAgX zeolites for CO2 capture from post-combustion flue gas,* Applied Energy 191:87-98

[5] E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, J. Coca (2004) *Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography*. Journal of Chromatography A 1049(1-2):139-146

SEPARACJA - POSTER

POMIARY LEPKOŚCI WZDŁUŻNEJ WODNYCH ROZTWORÓW SOLI SODOWEJ KARBOKSYMETYLOCELULOZY METODĄ KAPILARNEGO ZERWANIA WŁÓKNA

Sylwia Różańska*, Patrycja Komorowska, Jacek Różański

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: sylwia.rozanska@put.poznan.pl*

Abstrakt: W pracy omówiono właściwości reologiczne wodnych roztworów soli sodowej karboksymetylocelulozy (Na-CMC) o zbliżonych średnich masach cząsteczkowych oraz trzech stopniach podstawienia (DS = 0,62; 0,79 i 1,04) w jednoosiowym przepływie rozciągającym. Pomiary zostały przeprowadzone przy użyciu reometru wzdłużnego, w którym lepkość wzdłużna jest wyznaczona w oparciu o pomiar czasu rozpadu kropli cieczy umieszczonej między dwoma płytkami (Capillary Breakup Extensional Rheometer, poducent Thermo Scientific). Uzyskane wyniki wskazują, że czas rozpadu, a co się z tym wiąże lepkość wzdłużna wzrasta ze spadkiem stopnia podstawienia polimeru. W wodnych roztworach Na-CMC o niskich stopniach podstawienia dochodzi do formowania się agregatów w wyniku powstawania wiązań wodorowych między łańcuchami polimeru. Tym samym, stosunkowo wysokie wartości lepkości wzdłużnej dla roztworów Na-CMC o DS 0,62 i 0,79 należy wiązać z występowaniem tego typu struktur.

Sól sodowa karboksymetylocelulozy jest rozpuszczalną w wodzie pochodną celulozy, w której obecne są grupy CH_2COONa podstawione w pozycjach C-2, C-3 i/lub C-6 anhydro-D-glukozy[1,2]. Na-CMC jest białym, nietoksycznym, bezwonnym i ulegającym biodegradacji proszkiem. Biopolimer ten jest produkowany w bardzo dużych ilościach i posiada szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, takich jak: spożywczy, farmaceutyczny, kosmetyczny, papierniczy, ceramiczny i naftowy [3,4]. Na-CMC pełni rolę modyfikatora lepkości, stabilizatora emulsji oraz środka zagęszczającego, zatrzymującego i wiążącego wodę [4]. Jest także wykorzystywana w produkcji hydrożeli o biomedycznym zastosowaniu (nośniki leków, inżynieria tkankowa) [5].

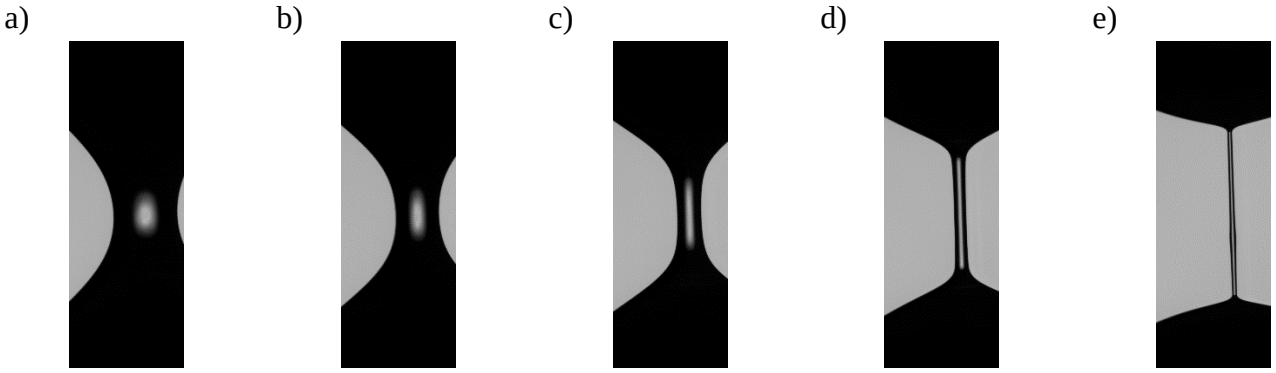
Właściwości reologiczne wodnych roztworów Na-CMC w przepływie ścinającym są dobrze poznane, natomiast stosunkowo niewiele informacji opublikowano na temat ich właściwości w przepływie wzdłużnym (rozciągającym). Ich lepkość wzdłużna, podobnie jak mierzona w przepływie ścinającym, zależy nie tylko od średniej masy cząsteczkowej i rozkładu mas cząsteczkowych ale również od stopnia podstawienia [4].

Do dnia dzisiejszego opracowane zostały jedynie dwie metody pomiarowe, które można użyć do oceny lepkości wzdłużnej płynów o niskiej lepkości (≤ 1 Pa·s): urządzenie w którym występuje przepływ stagnacyjny między przeciwstawnymi dyszami oraz reometr w którym następuje kapilarny rozpad kropli płynu umieszczonego między dwoma płytkami. Wspomniane metody nie pozwalają wyznaczyć równowagowej wartości lepkości wzdłużnej, a służą jedynie do oceny jej wartości chwilowych (czasami zwanych pozornymi). Większość opublikowanych do tej pory wartości lepkości wzdłużnej wodnych roztworów Na-CMC zostały wyznaczone przy użyciu przepływu stagnacyjnego między przeciwstawnymi dyszami. Celem badań przedstawionych w tej pracy była ocena wpływu stopnia podstawienia polimeru na lepkość wzdłużną wodnych roztworów Na-CMC. Lepkość wzdłużną wyznaczano metodą kapilarnego rozpadu kropli.

W badaniach wykorzystano Na-CMC (Sigma-Aldrich) o trzech różnych stopniach podstawienia (DS = 0,62; 0,79 i 1,04) i o zbliżonych średnich masach cząsteczkowych $M_w \approx 250{,}000$ g/mol. Stężenie

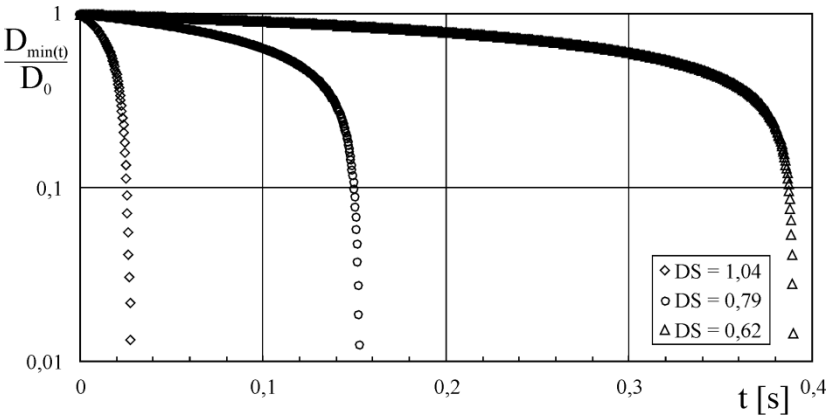
polimeru w roztworach wynosiło 2,2%. Badania w przepływie wzdłużnym wykonano z użyciem reometru CaBER (Thermo Haake) wyposażonego w płytki o średnicy 4 mm. Odległość początkowa pomiędzy płytkami wynosiła 1.99 mm, a maksymalna 5,08 mm. Do rejestracji przebiegu procesu rozciągania włókna wykorzystano szybką kamerę. Uzyskane w ten sposób zdjęcia poddano obróbce w programie Matlab w celu określenia krawędzi włókna oraz średnicy minimalnej D_{min} (średnica włókna w jego środkowej części).

W celu określenia właściwości płynu w przepływie rozciągającym przy użyciu reometru CaBER jego próbka jest umieszczana między dwoma płytkami, po czym następuje gwałtowny ruch płytki górnej w wyniku czego następuje rozciągnięcie płynu. Następnie, rejestrujemy średnicę włókna w jego środkowej części (D_{min}) w funkcji czasu, aż do jego zerwania. Na Rys. 1 przedstawiono przykładowe zdjęcia zmian kształtu włókna roztworu Na-CMC w funkcji czasu.



Rysunek 1. Obraz włókna roztworu Na-CMC o stopniu podstawienia 0,79 po 3 ms (a), 8 ms (b), 30 ms (c), 90 ms (d) i 148 ms (e)

Na Rys. 2 przedstawiono zależność średnicy włókna D_{min} odniesionej do jego wartości początkowej D_0 w funkcji czasu. Czas t_b, po którym następuje zerwanie włókna rośnie wraz ze spadkiem wartości DS. Wzrost wartości t_b jest stosunkowo gwałtowny. Dla roztworów o DS 0,62; 0,79 i 1,04 wynosi on odpowiednio 28 ms, 153 ms i 390 ms.



Rysunek 2. Porównanie zależności D_{min}/D_0 w funkcji czasu t dla roztworów Na-CMC o różnych stopniach podstawienia

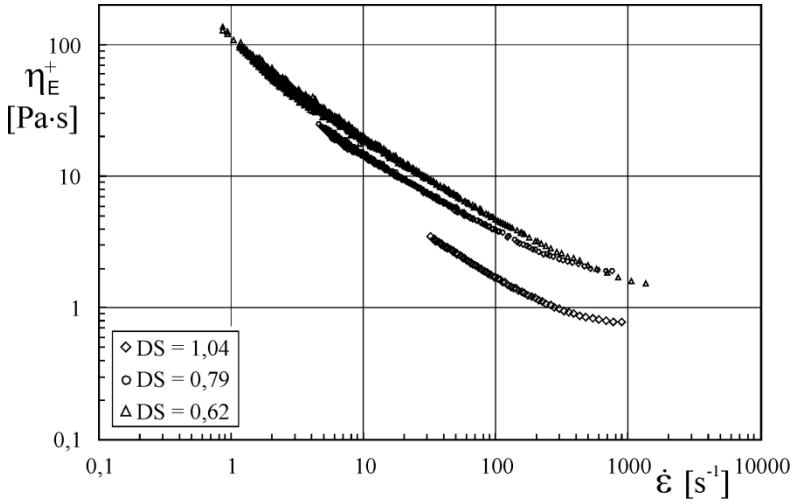
W oparciu o zależność $D_{min}/D_0 = f(t)$ możliwe jest obliczenie chwilowej wartości lepkości wzdłużnej:

$$\eta_E^+ = \frac{-\sigma}{dD_{min}/dt} \tag{1}$$

oraz szybkości rozciągania (szybkość wzdłużna)

$$\dot{\varepsilon} = -2\frac{d\ln\left(D_{\min}/D_0\right)}{dt} \tag{2}$$

gdzie: σ jest napięciem powierzchniowym. Dla użytych w badaniach roztworów Na-CMC napięcie powierzchniowe nie zależało od stopnia podstawienia i wynosiło 0,065 N/m. Zależność chwilowych wartości lepkości wzdłużnych od szybkości rozciągania dla roztworów Na-CMC o różnych stopniach podstawienia zostały przedstawione na Rys. 3. We wszystkich przypadkach wartości η_E^+ maleją wraz ze wzrostem $\dot{\varepsilon}$. Jednocześnie chwilowe wartości lepkości wzdłużnej przy danej szybkości rozciągania wzrastają wraz ze spadkiem stopnia podstawienia.



Rysunek 3. Porównanie zależności $\eta_E^+ = f(\dot{\varepsilon})$ dla roztworów Na-CMC o różnych stopniach podstawienia

Z badań przeprowadzonych między innymi przez Xiquan i in. [6] i Kulicke i in. [7] wynika, że w wodnych roztworach Na-CMC o DS ≤ 0,82 dochodzi do formowania się agregatów, prawdopodobnie w wyniku powstania wiązań wodorowych między łańcuchami polimeru. Uformowanie się takich agregatów może być przyczyną wzrostu lepkości wzdłużnej ze spadkiem stopnia podstawienia. Przedstawione w tej pracy wyniki pomiarów chwilowych wartości lepkości wzdłużnej wyznaczone przy użyciu reometru CaBER potwierdzają nasze wyniki uzyskane przy użyciu urządzenia z przeciwstawnymi dyszami [6].

Literatura:

[1] J. Chumee, D. Seeburin (2014) *Cellulose extraction from pomelo peel: synthesis of carboxymethyl cellulose*, International Scholarly and Scientific Research & Innovation 8(5):435-437

[2] M. Ferro, F. Castiglione, W. Panzeri, R. Dispenza, L. Santini, HJ. Karlsson, PP. de Wit, A. Mele (2017) *Non-destructive and direct determination of the degree ofsubstitution of carboxymethyl cellulose by HR-MAS13C NMR spectroscopy*, Carbohydrate Polymers 169:16-22

[3] A. Benslimane, IM. Bahlouli (2016) *Thermal gelation properties of carboxymethyl cellulose and bentonite-carboxymethyl cellulose dispersions: Rheological considerations*, Applied Clay Science 132-133:702-710

[4] S. Różańska, J. Różański (2017) *Extensional flow of carboxymethylcellulose sodium salt measured on the opposed-nozzle device*, Soft Materials 15(4):302-31

[5] P. Komorowska, S. Różańska, J. Różański (2017) *Effect of the degree of substitution on the rheology of sodium carboxymethylcellulose solutions in propylene glycol/water mixtures*, Cellulose 24(10):4151-4162

[6] L. Xiquan , QU. Tingzhu, QI Shaoqu (1990) *Kinetics of the carboxymethylation of cellulose in the isopropyl alcohol system*, Acta Polymerica 41:220-222

[7] WM. Kulicke, U Reinhardt, GG Fuller, O Arendt (1999) *Characterization of the flow properties of sodium carboxymethylcellulose via mechanical and optical techniques*, Rheologica Acta 38:26-33

SEPARACJA - POSTER

NAKŁADY ENERGETYCZNE SYSTEMÓW NAPOWIETRZAJĄCYCH W BIOPROCESACH

Waldemar Szaferski*, Piotr Tomasz Mitkowski, Patrycja Komorowska

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, Poznań
** e-mail: waldemar.szaferski@put.poznan.pl*

Abstrakt: Zwiększając powierzchnię kontaktu międzyfazowego, przez rozbicie dużych pęcherzyków gazu na drobniejsze można znacznie zintensyfikować przebieg procesu. W pracy przedstawiono modernizację procesu mieszania mechanicznego z jednoczesnym napowietrzaniem, wprowadzając do aparatury badawczej barboter w postaci dyfuzora membranowego, którego zadaniem ma być efektywne wprowadzenie gazu do mieszalnika oraz zagwarantowanie już przy małym objętościowym natężeniu przepływu gazu maksymalne rozproszenie pęcherzyków powietrza. Dodatkowo mieszalnik zaopatrzono w zmodyfikowane mieszadło HE-3X, które ma wydłużyć czas przebywania pęcherzyków powietrza oraz obniżyć energochłonność wytwarzania mieszaniny gaz-ciecz.

Za pośrednictwem bioreaktorów realizujemy proces biotechnologiczne w wielu gałęziach przemysłu, jak farmaceutycznym, spożywczym, chemicznym, kosmetycznym, w ochronie środowiska, w produkcji nośników energii, do produkcji pasz i w wielu innych dziedzinach gospodarki i przemysłach pokrewnych, gdzie stosuje się zróżnicowane układy mieszania wielofazowego ciecz–gaz. Często stosowanym typem reaktora jest zbiornik z mieszadłem mechanicznym wykorzystywany w procesie alkilowania, azotowania, chlorowania, sulfonowania, utleniania węglowodorów, uwodornienia katalitycznego oleju roślinnego, fermentacji tlenowej, oczyszczania ścieków i im podobnych [1-6].

Badania eksperymentalne prowadzono dwuetapowo. W etapie pierwszym określono ilość gazu zatrzymywanego w cieczy oraz nakłady energetyczne dla poszczególnych układów dwufazowych ciecz–powietrze przy stałym objętościowym natężeniu przepływu gazu. W drugim etapie wyznaczono ilość gazu zatrzymywanego w cieczy przy stałej częstości obrotów mieszadła dla zmiennego w czasie objętościowego natężenia przepływu gazu w zakresie od 0 do 3 [m^3/h].

Współczynnik zatrzymania gazu (*ang. gas hold–up*) jest podstawową miarą efektywności pracy mieszalników wytwarzających układy gaz-ciecz. Ilość gazu zatrzymywanego w danej chwili w cieczy zależy od wielu parametrów, jak: konstrukcja mieszadła, jego częstość obrotowa, natężenie przepływu gazu oraz konstrukcja systemu doprowadzającego gaz w aparacie.

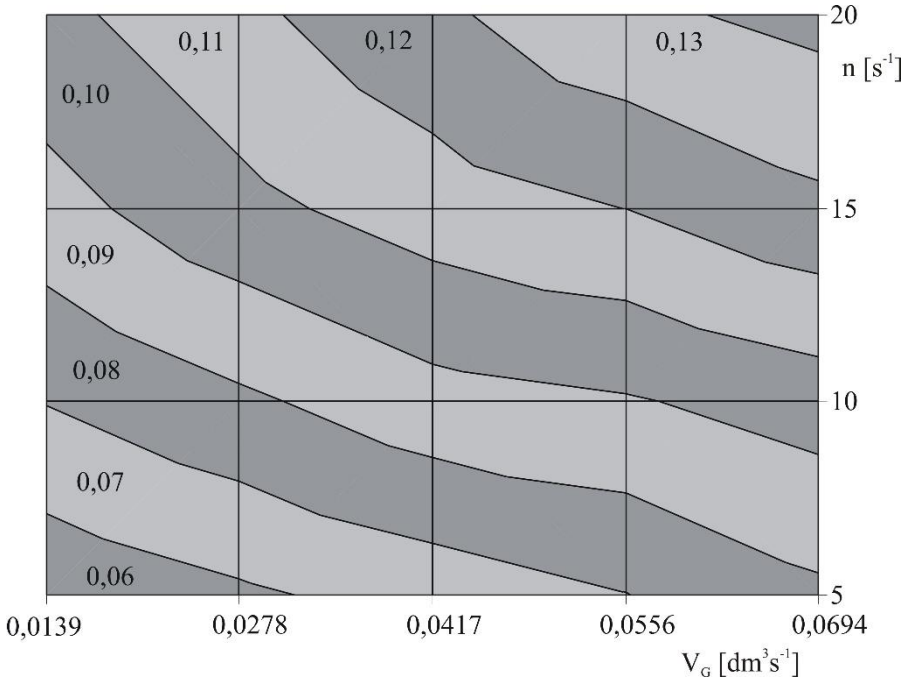
Przeanalizowano zależność współczynnika zatrzymania gazu w wodzie destylowanej oraz w wodnych roztworach soli sodowej karboksymetylocelulozy (Na-CMC) od liczby Reynoldsa dla zmiennego natężenia przepływu gazu w zakresie od 0,139 do 0,833 [$dm^3 \cdot s^{-1}$]. Dla wszystkich badanych mieszanin współczynnik gas hold-up okazał się zależny od liczby Reynoldsa. Przy stałym natężeniu przepływu gazu wraz ze wzrostem częstości obrotów mieszadła, a tym samym liczby Reynoldsa, wzrasta współczynnik zatrzymywania gazu w mieszaninie dwufazowej. Podobnie wygląda zależność dla procesu prowadzonego przy stałej częstości obrotów mieszadła turbinowego Rushtona i zmiennej ilości podawanego gazu do aparatu. Współczynnik gas hold-up wzrasta wraz ze wzrostem objętościowego natężania przepływu gazu, a także wraz ze wzrostem stężenia wodnego roztworu polimeru w zakresie od 0,1 do 0,3%. Przeanalizowano również wpływ rodzaju mieszadła, porównując standardowe mieszadło turbinowo-tarczowe Rushtona i zmodyfikowanego mieszadła HE-3X, dla tych samych mediów i zakresów

objętościowego natężenia przepływu gazu. Wykazano, że mieszadło turbinowe Rushtona osiąga wyższe wartości ilości gazu zatrzymanego w mieszaninie niż mieszadło HE-3X.

Wprowadzenie gazu do mieszanej cieczy powoduje spadek mocy mieszania, z wyjątkiem niektórych mieszadeł w zakresie małych wydatków gazu i przy niskich częstościach obrotów mieszadła, gdzie moc może wzrastać. Przeprowadzono analizę zależności liczby Newtona od liczby Reynoldsa w celu wyznaczenia charakterystyki dla badanych rozwiązań konstrukcyjnych dyfuzor-mieszadło. W przypadku prowadzenia procesu w wodzie destylowanej uzyskano liczbę mocy o średniej wartości odpowiednio 0,60 (HE-3X) oraz 5,5 (TR) w badanym zakresie wartości liczby Reynoldsa od 20 000 do 200 000. Wprowadzona modyfikacja nie wpłynęła bezpośrednio na liczbę mocy, a pośrednio na moc mieszania, w stosunku do mieszadła HE-3, którego łopatki wykorzystano w budowie badanego mieszadła. Należy pamiętać, że mieszadło HE-3X ma być alternatywą w stosunku do mieszadła turbinowego Rushtona dla wytwarzania mieszanin gaz-ciecz. Uzyskana liczba mocy jest dużo niższa, co gwarantuje obniżenie energochłonności procesu z udziałem tego mieszadła.

Wyniki pomiarów dla mieszaniny gaz-ciecz potwierdziły obniżenie energii zużywanej przez zmodyfikowane mieszadło HE-3X. W przypadku prowadzenia procesu w wodnych roztworach Na-CMC w zakresie stężeń od 0,1 do 0,3% uzyskano liczbę mocy dla poszczególnych mieszadeł, o wartościach odpowiednio 1,3-2,2 (TR) oraz 0,4-0,9 (HE-3X), w badanym zakresie wartości liczby Reynoldsa od 1 000 do 16 000 oraz dla stałego natężenia przepływu gazu i zmiennej częstości obrotów mieszadła w badanym zakresie.

Prowadząc proces napowietrzania dwoma sposobami, czyli przy stałym objętościowym natężeniu przepływu gazu i zmiennej częstości obrotów mieszadła, a następnie przy stałej częstości obrotów mieszadła i zmiennym objętościowym natężeniu przepływu powietrza, możemy wywnioskować, iż bardziej wydajne jest prowadzenie procesu metodą zwiększania częstości obrotów mieszadła. Mieszadło nie tylko rozprowadza powietrze w objętości cieczy w aparacie, ale również eksponuje tu swoje właściwości zasysające powietrze znad powierzchni cieczy.



Rysunek 1. Przykładowy obraz ilość gazu zatrzymanego w mieszaninie w funkcji parametrów sterowanych (objętościowego natężenia przepływu i częstości obrotowej mieszadła) dla wodnych roztworów Na-CMC o stężeniu 0,1% i mieszadłą HE-3X

Z punktu widzenia praktyki przemysłowej dążymy do pracy aparatu w określonych optymalnych warunkach. W tym celu, dla ułatwienia doboru parametrów procesowych, dla systemu napowietrzającego opartego na dyfuzorze membranowym wygenerowano wyniki w postaci map konturowych (Rys. 1) dla wody destylowanej oraz badanych wodnych roztworów Na-CMC.

Jak pokazano poprzez mapy, w którym kontur stanowi zakres ilości podawanego gazu, przy ustalaniu częstości obrotowej mieszadła i rodzaju zastosowanego mieszadła. Uzyskane informacje o wartości współczynnika zatrzymania gazu w mieszaninie odnoszą się nie tylko do dystrybutora gazu w aparacie, ale także uwidaczniają właściwości „zasysania" gazu przez mieszadło. Czas przebywania gazu będzie wpływał na ilość tlenu, która przejdzie lokalnie do cieczy. Podobne obserwacje odnotowano w [7] do napowietrzania przy użyciu pojedynczej rurki, co potwierdza prawidłowość przeprowadzonych pomiarów. Należy jednak zauważyć, że porównanie uzyskanych wyników z inną publikacją [8] jest trudne lub nawet niemożliwe z powodu stosowanego systemu napowietrzania. Projektowe zastosowanie map konturowych może być wykorzystane dla innych układów jak chociażby dla układu gaz-ciecz-ciecz [9].

Złożoność instalacji przemysłowych wymusza poszukiwanie rozwiązań konstrukcyjnych, które pozwolą ograniczyć energochłonność procesu, ale przy zachowaniu maksymalnej wydajności. Wprowadzenie do mieszalników mechanicznych wytwarzających mieszaniny gaz-ciecz dyfuzorów membranowych ma znaczenie co zostało potwierdzone w pracy. Ich skuteczność wynika z faktu, iż emitują drobne pęcherzyki równomiernie na całej powierzchni membrany. Mieszadła stosowane w tych aparatach bazują na mieszadłach tarczowych z łopatkami prostymi. generują one duże liczby mocy, co przekłada się na dużą moc potrzebną do wytworzenia mieszaniny. Mieszadło HE-3X, pomimo że nie posiada takich właściwości pompujących, jak chociaż porównywane z nim mieszadło turbinowe Rushtona, obniża zapotrzebowanie energetyczne. Właśnie w połączeniu z dyfuzorem membranowym, który zabezpiecza proces pod względem zapotrzebowania gazu w aparacie, mieszadło HE-3X może być alternatywą dla innych mieszadeł tego typu.

Podziękowanie: Pracę wykonano w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DSPB/0702.

Literatura:

[1]E.Liwarska-Bizukojc, S. Ledakowicz (2003) *Estimation of viable biomass in aerobic biodegradation processes of organic fraction of municipal solid waste (MSW)*. Journal of Biotechnology 101, 165/172.

[2] S. Ledakowicz, H. Nettelhoff, W.D. Deckwer (1984) *Gas-liquid mass transfer data in a stirred auto-clave reactor*, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 13, 4, 510-512.

[3] R. Pohorecki (2002) *Fluid mechanical problems in biotechnology*, Biotechnologia, 2, 60-77.

[4] S. Nagata (1975) *Mixing*. Principles and Applications. Kodansha Ltd., Tokyo.

[5] J. Łomotowski, A. Szplindor (1999) *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*. Arkady, Warszawa, 177-187.

[6] R. Gawroński (1999) *Procesy oczyszczania cieczy*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.

[7] T. Vermeulen, G.M. Williams, G.E. Langlosi (1955) *Interfacial area in liquid-liquid and gas-liquid agitation*, Chem. Eng. Prog., 51, 85–94

[8] L. Broniarz-Press, W. Szaferski (2005) *Effect of truncated cone gas distributor type on gas hold-up and power consumption in a mixer*, Proceeding of 7th World Congress of Chemical Engineering, Paper No. P42-059, pp. 1-9, Glasgow.

[9] W. Szaferski, P.T. Mitkowski (2016) *Aeration of liquid-liquid systems with use of various agi-tators in mixer equipped with membrane diffuser*. Chemical Engineering & Technology, 39 (12), 2370-2379.

SEPARACJA - POSTER

SYMULACJE PROCESOWE ROZDZIELANIA BRZECZKI POFERMENTACYJNEJ BIOBUTANOLU

Jakub Dzierla[1]*, Milena Tymczyszyn[2], Agata Marecka[2], Maciej Staszak[1], Piotr T. Mitkowski[2]

[1]Zakład Inżynierii Procesowej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 61-138 Poznań
[2]Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 61-138 Poznań
** e-mail: jakub.w.dzierla@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Zastępowanie paliw kopalnych alternatywnymi źródłami energii jest faktem. Zjawisko to w co raz większym stopniu dotyczy także produkcji ważnych substancji chemicznych, do których należy także butanol. W pracy przedstawiono wyniki symulacji komputerowych dwóch alternatywnych procesów rozdzielania mieszaniny pofermentacyjnej ABE, zawierającej aceton, butanol, etanol i wodę, i porównano je ze względu na zapotrzebowanie energetyczne. Otrzymane wyniki jednoznacznie pokazują potencjał oszczędności energetycznych zastosowania selektywnej separacji membranowej.

Głównym źródłem butanolu jest przetwarzanie ropy naftowej, którego roczną produkcję szacuje się na 2,8 miliona ton i wartości około 5 miliardów USD. Według badań podsumowanych w [1] użycie tańszej biomasy, zaawansowanego biokatalizatora, bardziej wydajnych metod separacji produktów i przyspieszenia procesu fermentacji może spowodować obniżenie kosztów produkcji biobutanolu o 60-70% w porównaniu do kosztów przerobu ropy naftowej. Butanol otrzymany w wyniku fermentacji bakteriami z rodzaju *Clostridium*, prowadzony w warunkach beztlenowych, nazywa się biobutanolem. Inną popularną nazwą tego procesu jest fermentacja ABE, pochodzącą od nazw produktów: acetonu, butanolu i etanolu (stosunek wagowy 3:6:1) [2].

Rentowność produkcji biobutanolu zależy od trzech czynników: kosztów podłoża i ich wstępnej obróbki, niskich stężeń uzyskanych produktów i kosztów procesów separacji biobutanolu po procesie fermentacji [2]. Najlepszym surowcem do wytwarzania biobutanolu jest skrobia, aleniestety jest to nieopłacalne ze względu na wysoki jej popyt w przemyśle spożywczym. Jedną z alternatyw jest wykorzystanie odpadów rolniczych, zwłaszcza ligninocelulozy [3]. W pracy [4] przedstawiono różne procesy wytwarzania biobutanolu w zależności od użytego surowca. Więcej szczegółów na temat wykorzystania możliwych substratów przedstawiono w [5]. Natomiast typowy strumień wylotowy z bioreaktora ABE składa się z 98% wody, 0,6% acetonu, 1,2% butanolu i 0,2% etanolu [4]. Więcej informacji na temat stężenia produktów w zależności od stosowanych substratów i kinetyki fermentacji przedstawiono w [6–8].

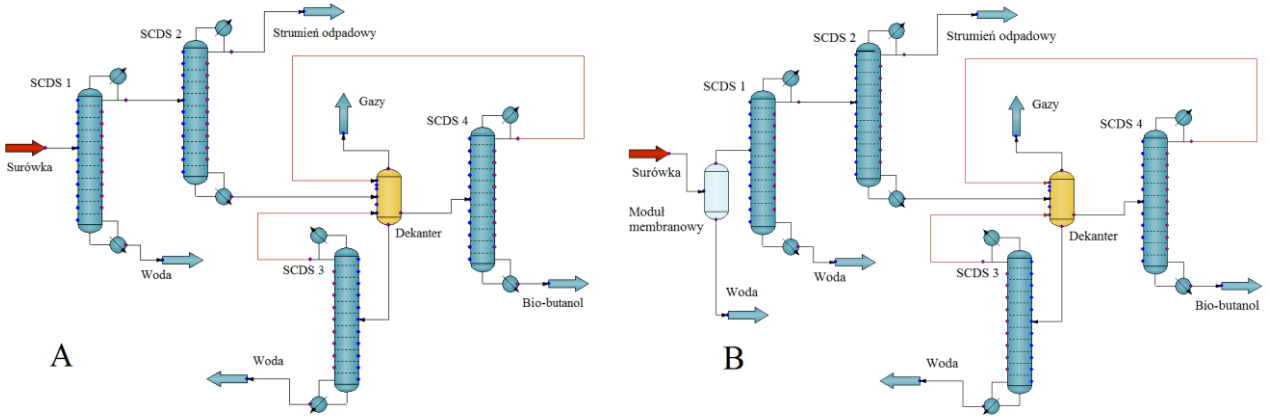
Bardzo ważnym elementem wykonania symulacji procesowej jest wybór modelu lub modeli termodynamicznych opisujących składowe mieszaniny. W omawianym przypadku dokonano analizy trzech modeli termodynamicznych: Non-Random Two Liquids(NRTL), UNIversalQUAsiChemical (UNIQUAC) i UNIquac Functional-group Activity Coefficients Liquid-Liquid Equilibrium (UNIFAC LLE) i porównano je z danymi eksperymentalnymi dla równowag fazowych para-ciecz (VLE) i ciecz-ciecz (LLE) pochodzących z [9–11]. Najlepsze odwzorowanie równowag poszczególnych mieszanin binarnych z wykorzystaniem poszczególnych modeli zestawiono w tabeli 1. We wszystkich prezentowanych przypadkach zarówno modele NRTL jak i UNIQUAC dają podobne wyniki, a tylko dla układu n-butanol/aceton UNIFAC LLE prezentuje znacząco lepsze dopasowanie. Najważniejszą parą składników jest woda/n-butanol z uwagi na to, że składniki te tworzą dwie fazy ciekłe w dekanterze.

Ostatecznie NRTL został wybrany jako bazowy model termodynamiczny, dzięki stosunkowo najlepszej dokładności jakościowej z przedstawionymi powyżej eksperymentalnymi danymi, dla mieszaniny n-butanol/aceton jedynie model UNIFAC LLE daje poprawne wyniki.

Tabela 1. Przydatność wybranych modeli termodynamicznych do opisu równowag fazowych układów binarnych mieszaniny ABE

Układy binarne	NRTL	UNIQUAC	UNIFAC LLE
woda / etanol	X	X	
woda / n-butanol	X		
woda / aceton	X	X	
etanol / n-butanol	X	X	X
etanol / aceton	X	X	
n-butanol / aceton			X

Przeprowadzono szereg symulacji procesowych w programie ChemCad 7.0. Jako proces podstawowy przyjęto schemat opublikowany w pracach [12,13] i przedstawiony na Rys. 1A. Składa się on z czterech kolumn destylacyjnych i dekantera. Schemat bazowy (Rys. 1A) został zoptymalizowany w celu uzyskania najlepszej czystości strumieni zawierających aceton, etanol i butanol. W tabeli 2 porównano wyniki przeprowadzonej symulacji schematu A z wynikami przedstawionymi w pracy [12].



Rysunek 1. Możliwe drogi procesowe separacji bio-butanolu; SCDS1 – kolumna zatężająca surówkę, SCDS2 – kolumna oddzielająca aceton, SCDS3 – kolumna oddzielająca wodę, SCDS4 – kolumna oddzielająca wodę (A – na podstawie[12,13]; B – propozycja własna)

Tabela 2. Porównanie obliczeń własnych wykonanych w ChemCad 7.0 z literaturowymi

Drogi procesowe	SCDS 1 wydatek cieplny [cal/s]	SCDS 2 wydatek cieplny [cal/s]	SCDS 3 wydatek cieplny [cal/s]	SCDS 4 wydatek cieplny [cal/s]	ułamek masowy acetonu w strumieniu 4	ułamek masowy etanolu w strumieniu 10	ułamek masowy n-butanolu w strumieniu 9
Schemat A na podstawie [12]	383529	46276	16867	66523	0.8383	0.0360	0.9997
Schemat A (własneobliczenia)	388383	46507	19208	63328	0.8383	0.0046	0.9997

Schemat B (Rys. 1B) jest propozycją autorów modyfikacji procesu przedstawionego na rys. 1A poprzez zastosowanie modułu membranowego, którego celem byłoby selektywne usuwanie wody z mieszaniny pofermentacyjnej ABE. W tym celu zdefiniowano selektywny rozdzielacz strumienia, który imituje działanie modułu membranowego i przeprowadzono szereg symulacji i optymalizacji procesu z różną efektywnością modułu membranowego (Mem_{Eff}). Efektywność Mem_{Eff} zdefiniowano jako procent ilości wody oddzielanej ze strumienia pofermentacyjnego, która odpowiednio wynosiła od 10 do 90%. W tabeli 3 zestawiono wyniki zoptymalizowanych wariantów procesu B w postaci zapotrzebowania energetycznego poszczególnych kolumn destylacyjnych. Z otrzymanych wyników jednoznacznie widać wpływ na ogólne zapotrzebowanie energetyczne kolumn destylacyjnych, które wacha się od 181 kW do 644 kW dla schematu B i Mem_{Eff} = 90% i schematu A.

Tabela 3. Zapotrzebowanie energetyczne zoptymalizowanych wariantów procesu według schematu B

Mem_{Eff}	SCDS1 [W]	SCDS2 [W]	SCDS3 [W]	SCDS4 [W]	Ogólne zapotrzebowanie energetyczne kolumn [W]	Różnica zapotrzebowania energetycznego między schematem A a danym wariantem [W]
Schemat A (obliczeniawłasne)	511770	95838	14724	21643	643 975	0
10%	472405	97707	14621	21826	606 559	37 416
20%	420506	96096	14313	21810	552 725	91 250
30%	372182	88596	14370	21740	496 888	147 087
40%	310023	90811	14808	26193	441 835	202 140
50%	258110	88798	14394	26192	387 494	256 481
60%	200750	94203	15964	26213	337 130	306 845
70%	146195	90841	15798	30512	283 346	360 629
80%	94576	87477	14986	30565	227 604	416 371
90%	39008	88709	22872	30661	181 250	462 725

Przedstawione wyniki pokazują jaki jest możliwy stopień oszczędności energetycznej procesu prowadzonego według schematu B (Tabela 3) oraz wskazuje jaki jest limit zapotrzebowania energetycznego możliwego procesu membranowego. Należy zwrócić uwagę, że przedstawione obliczenia nie uwzględniają rzeczywistej membrany ani też modułu membranowego, więc przedstawiają one możliwe maksymalne oszczędności operacyjne bez uwzględnia aspektów inwestycyjnych i operacyjnych. Przykładową membraną, która mogłaby spełnić w większości poczynione założenia co do efektywności separacyjnej jest membrana silicalite-1/PDMS przedstawiona w pracy [14].

Literatura:

[1] H.J. Huang, S. Ramaswamy, Y. Liu (2014)*Separation and purification of biobutanol during bioconversion of biomass*, Separation and Purification Technology 132:513–540

[2] W. Kamiński, E. Tomczak, A. Górak (2010)*Biobutanol - metody wytwarzania i oczyszczania* 4:2–4.

[3] L.J. Gallego, A. Escobar, M. Peñuela, J.D. Peña, L.A. Rios (2015)*King Grass: A promising material for the production of second-generation butanol*, Fuel. 143:399–403

[4] R. Mayank, A. Ranjan, V.S. Moholkar (2013)*Mathematical models of ABE fermentation: review and analysis*, Critical Reviews in Biotechnology 33:1–29

[5] Y.S. Jang, A. Malaviya, C. Cho, J. Lee, S.Y. Lee (2012)*Butanol production from renewable biomass by clostridia*, Bioresource Technology 123:653–663

[6] M.F. Ibrahim, S. Abd-Aziz, M.E.M. Yusoff, L.Y. Phang, M.A. Hassan (2015)*Simultaneous enzymatic saccharification and ABE fermentation using pretreated oil palm empty fruit bunch as substrate to produce butanol and hydrogen as biofuel*, Renewable Energy 77:447–455

[7] T. Millat, C. Voigt, H. Janssen, C.M. Cooksley, K. Winzer, N.P. Minton, et al. (2014)*Coenzyme A-transferase-independent butyrate re-assimilation in Clostridium acetobutylicum evidence from a mathematical model*, Applied Microbiology and Biotechnology 98:9059–9072

[8] H. Shinto, Y. Tashiro, M. Yamashita, G. Kobayashi, T. Sekiguchi, T. Hanai (2007)*Kinetic modeling and sensitivity analysis of acetone-butanol-ethanol production*, Journal of Biotechnology 131:45–56

[9] H. Binous, M.A. Al-Harthi (2014)*Simple batch distillation of a binary mixture*, Computer Applications in Engineering Education 22:649–657

[10] K. Iwakabe, H. Kosuge (2008)*A correlation method for isobaric vapor–liquid and vapor–liquid–liquid equilibria data of binary systems*, Fluid Phase Equilibria 266:202–210

[11] L. Ballard, M. Van Winkle (1953)*Vapor-Liquid Equilibria at 760 Mm. Pressure*, Industrial & Engineering Chemistry 45:802–802

[12] E. Sánchez-Ramírez, J.J. Quiroz-Ramírez, J.G. Segovia-Hernández, S. Hernández, A. Bonilla-Petriciolet (2015)*Process Alternatives for Biobutanol Purification: Design and Optimization*, Industrial & Engineering Chemistry Research 54:351–358

[13] A.B. van der Merwe, H. Cheng, J.F. Görgens, J.H. Knoetze (2013)*Comparison of energy efficiency and economics of process designs for biobutanol production from sugarcane molasses*, Fuel 105:451–458

[14] H. Zhou, Y. Su, X. Chen, S. Yi, Y. Wan (2010)*Modification of silicalite-1 by vinyltrimethoxysilane (VTMS) and preparation of silicalite-1 filled polydimethylsiloxane (PDMS) hybrid pervaporation membranes*, Separation and Purification Technology 75:286–294

SEPARACJA - POSTER

WPŁYW KONSTRUKCJI ROZPYLACZA WIROWEGO NA CHARAKTERYSTYKĘ SPRAYU

Sylwia Włodarczak[1]*, Marek Ochowiak[1], Magdalena Matuszak[1], Andżelika Krupińska[1], Małgorzata Markowska[1], Tomasz Szulc[2]

[1]Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 61-131 Poznań
[2]Przemysłowy Instytut Maszyn Rolniczych, ul. Starołęcka 31, 60-963
** e-mail: sylwia.wlodarczak@put.poznan.pl*

Abstrakt: Konstrukcja rozpylacza ma duże znaczenie z punktu widzenia charakterystyki uzyskiwanego aerozolu oraz ściśle związanego z tym zastosowania rozpylacza wirowego. W pracy porównano wartości charakterystycznych parametrów rozpylonej strugi dla rozpylaczy wirowych o różnej konstrukcji. Wykazano, że większą wartość współczynnika wypływu uzyskuje się dla rozpylacza o mniejszej wartości stosunku długości do średnicy otworu wylotowego, większej wysokości i długości komory wirowej oraz króćca wlotowego umiejscowionego prostopadle w stosunku do osi rozpylacza. Większe kąty rozpylania oraz mniejsze wartości średniej objętościowo-powierzchniowej średnicy kropli uzyskano dla rozpylacza o mniejszej wartości stosunku długości do średnicy otworu wylotowego, mniejszej średnicy komory wirowej oraz przy nachyleniu króćca wlotowego pod kątem 60°. Wpływ wysokości komory wirowej na kąty rozpylania oraz średnice kropel był niejednoznaczny.

Atomizacja jest procesem spotykanym w wielu gałęziach przemysłu i ochronie roślin, często będącym częścią innych bardziej złożonych operacji [1,2]. Urządzeniami wykorzystywanymi w procesie atomizacji są rozpylacze, różniące się przede wszystkim źródłem dostarczanej energii. Do podstawowych typów rozpylaczy zaliczamy: rozpylacze ciśnieniowe (strumieniowe i wirowe), pneumatyczne, rotacyjne, ultradźwiękowe i wibracyjne [3]. Dobór odpowiedniego rozpylacza uzależniony jest od zastosowania i zadań stawianych konkretnemu procesowi technologicznemu. Rozpylacze wirowe łączą w sobie zarówno prostotę budowy, energooszczędność, jak i pozwalają na uzyskiwanie zadowalającej charakterystyki sprayu, dlatego są powszechnie wykorzystywane w wielu dziedzinach [4-6]. Do najpopularniejszych obszarów zastosowań rozpylaczy wirowych można zaliczyć: procesy spalania, nawilżanie suszenie i malowanie.

Ważnym aspektem jest konstrukcja samego rozpylacza, której modyfikacja może znacząco wpłynąć na parametry rozpylonej strugi [7]. Najbardziej znaczącymi wymiarami geometrycznymi rozpylacza z punktu widzenia parametrów rozpylonej strugi są: średnica i długość otworu wylotowego oraz średnica i wysokość komory wirowej. Oprócz tego na proces rozpylania mają wpływ także kształt otworu wylotowego i komory wirowej, liczba króćców wlotowych i sposób ich umiejscowienia [8-13].

Pracę rozpylacza wirowego najlepiej opisują takie parametry rozpylonej strugi jak: współczynnik wypływu (C_D), kąt rozpylania (α), średnia objętościowo-powierzchniowa średnica kropli (D_{32}) oraz geometryczny wskaźnik rozpylacza. Współczynnik wypływu jest ważnym parametrem wydajnościowym rozpylaczy wirowych określającym jego przepustowość przy danych warunkach wtrysku. Ogólnie współczynnik wypływu definiowany jest jako stosunek rzeczywistego do idealnego masowego natężenia przepływu cieczy przez otwór wylotowy. Wartość współczynnika wypływu zależy od strat ciśnienia w rozpylaczu [13,14]. Kąt rozpylania określany jest jako kąt wierzchołkowy strugi cieczy wypływającej z rozpylacza ograniczony przez dwie proste wzdłuż tego strumienia. Jednoznaczne określenia wartości kąta rozpylania jest bardzo trudne, jednak istotne z punktu widzenia pokrycia obszaru cieczą oraz stopnia

rozproszenia cieczy [8,13,14]. Średnia objętościowo-powierzchniowa średnica kropli jest wielkością umowną opisującą zbiór jednorodnych kropel w zastępstwie zbioru rzeczywistego, często wykorzystywaną do opisu pracy rozpylaczy wirowych, a ponadto w procesach wymiany ciepła i masy. Geometryczny wskaźnik rozpylacza uwzględnia jego podstawowe wymiary geometryczne i jest istotnym parametrem wykorzystywanym do określania wydajności rozpylaczy wirowych [1,8].

Celem badań było określenie wpływu konstrukcji rozpylacza wirowego na wartość współczynnika wypływu, kąta rozpylania oraz średniej objętościowo-powierzchniowej średnicy kropli. W badaniach wykorzystano rozpylacze wirowe o stożkowej komorze wirowej różniące się wymiarami komory wirowej (wysokość $H \in (0{,}015-0{,}025)$ m oraz średnica $D \in (0{,}02-0{,}04)$ m), stosunkiem długości do średnicy otworu wylotowego ($l_0/d_0 \in (0{,}5-1{,}0)$), a także sposobem umiejscowienia króćca wlotowego w stosunku do osi rozpylacza (pod kątem 60 i 90°). Badaną cieczą była woda destylowana. Badania przeprowadzono w temperaturze $T = 20\pm1$°C. Prędkość przepływu wody wynosiła od 0,28 do 8,49 m/s. W celu określenia kąta rozpylania oraz wielkości kropel posłużono się metodą fotograficzną. W przypadku kąta rozpylania wykorzystano standardowe ustawienia aparatu fotograficznego, natomiast do określenia wielkości kropel zastosowano metodę odwróconego obiektywu. Dla każdych warunków przepływu odczytywano wielkość spadków ciśnienia oraz wykonywano serię pięciu zdjęć przy dwóch różnych ustawieniach aparatu. Uzyskane zdjęcia poddano obróbce w programie Image-Pro Plus.

Uzyskane wyniki badań pozwalają stwierdzić, że na wartość współczynnika wypływu wpływ miały wszystkie analizowane elementy konstrukcji rozpylacza. Wartości współczynnika wypływu dla przepływu turbulentnego oscylowały w zakresie od 0,2 do 0,3. Uzyskano generalnie większe wartości $C_D$dla mniejszej wartości stosunku długości do średnicy otworu wylotowego. Przykładowo dla stosunku $l_0/d_0 = 0{,}5$ współczynnik wypływu był równy $C_D = 0{,}26$, natomiast w takich samych warunkach dla stosunku $l_0/d_0 = 1{,}0$ uzyskano $C_D = 0{,}2$. Wartość współczynnika wzrastała także ze zwiększeniem wysokości oraz średnicy komory wirowej. Różnice w wartościach C_D zaobserwowano również dla różnych kątów nachylenia króćca wlotowego. Przykładowo dla rozpylacza o króćcu wlotowym usytuowanym prostopadle współczynnik wypływu wyniósł $C_D = 0{,}27$, a dla rozpylacza o króćcu wlotowym nachylonym pod kątem 60° w stosunku do osi rozpylacza, kiedy pozostałe wymiary geometryczne były identyczne, uzyskano $C_D = 0{,}25$.

W przypadku kąta rozpylania zaobserwowano zwiększenie wartości wraz ze zmniejszeniem stosunku długości do średnicy otworu wylotowego. Zwiększeniu kąta rozpylania sprzyjało także umiejscowienie króćca wlotowego pod kątem 60° w stosunku do osi rozpylacza w porównaniu do umiejscowienia króćca pod kątem 90°. Przykładowo przy takich samych warunkach operacyjnych i niezmienności pozostałych wymiarów geometrycznych dla króćca nachylonego pod kątem 60° kąt rozpylania wynosił $\alpha \approx 87°$, natomiast w przypadku umiejscowienia króćca prostopadle − $\alpha \approx 53°$. Zwiększenie średnicy komory wirowej wpływało negatywnie na wielkość kąta rozpylania. Dla średnicy 0,02 m uzyskano kąt rozpylania $\alpha \approx 86°$, a dla średnicy 0,04 m wartość $\alpha \approx 78°$. Największa zaobserwowana wartość kąta rozpylania wynosiła $\alpha \approx 92°$. Jednoznacznego wpływu wysokości komory wirowej na wartość kąta rozpylania nie zaobserwowano.

Uzyskane wartości średniej objętościowo-powierzchniowej średnicy kropli oscylowały w zakresie $D_{32} \in (780-1760)$ μm. Największy wpływ na wzrost średnic kropel miało zwiększenie średnicy komory wirowej. Przykładowo, dla zadanej prędkości przepływu wody $w = 1{,}13$ m/s, dla komory wirowej o średnicy $D = 0{,}02$ m uzyskano $D_{32} \approx 1140$ μm, a dla komory wirowej o średnicy $D = 0{,}04$ m uzyskano $D_{32} \approx 1650$ μm. Rozmiary kropel wzrastały także wraz ze wzrostem wartości stosunku długości do średnicy otworu wylotowego. Mniejsze wartości otrzymano dla rozpylaczy z króćcem wlotowym umiejscowionym pod kątem 60° w porównaniu z króćcem umiejscowionym pod kątem 90°. Wpływ wysokości komory wirowej był niejednoznaczny.

Analiza uzyskanych wyników badań wykazała, że modyfikacja konstrukcji rozpylacza wirowego ma ogromny wpływ na uzyskiwane parametry rozpylonej strugi i może przynieść wiele możliwości dla różnorodnych zastosowań w zależności od oczekiwań użytkownika. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że na charakterystykę sprayu korzystnie wpływa zastosowanie rozpylaczy cechujących się mniejszymi wartościami stosunku długości do średnicy otworu wylotowego, mniejszymi średnicami i wysokościami komory wirowej oraz posiadających króciec wlotowy nachylony pod kątem 60° w stosunku do osi rozpylacza.

Praca wykonana w ramach działalności statutowej Politechniki Poznańskiej 03/32/DSPB/0702.

Literatura:

[1] P. C. H. Miller, M. C. Butler Ellis (2000) *Effects of formulation on spray nozzle performance for applications from ground-based boom sprayers*, Crop Protection 19:609-615
[2] G. G. Nasr., A. J. Yule, L. Bendig (2002) *Industrial Sprays and Atomization*, Springer, London, Great Britain
[3] H. Lefebvre (1989) *Atomization and Sprays*, Hemisphere Publishing Corporation, New York
[4] J. M. Ballester, C. Dopazo (1996) *Droplet size measurements in heavy oil sprays from pressure-swirl nozzles*, Atomization and Sprays 6:377-408
[5] S. Nonnenmacher, M. Piesche (2000) *Design of hollow cone pressure swirl nozzles to atomize Newtonian fluids*, Chemical Engineering. Science 55:4339-4348
[6] R. S. Prakash, H. Gadgil, B.N. Raghunandan (2014) *Breakup processes of pressure swirl spray in gaseous cross-flow*, International Journal of Multiphase Flow 66:79-91
[7] Z. Lan, D. Zhu, W. Tian, G. Su, S. Qiu (2014) *Experimental study on spray characteristics of pressure-swirl nozzles in pressurizer*, Annals of Nuclear Energy 63:215-227
[8] L. Broniarz-Press, S. Włodarczak, M. Ochowiak (2015) *Analiza kąta rozpylania dla rozpylaczy o stożkowej komorze wirowej*, Inżynieria i Aparatura. Chemiczna 54:230-232
[9] L. Broniarz-Press, S. Włodarczak, M. Matuszak, M. Ochowiak, R.Idziak, Ł. Sobiech, T. Szulc, G. Skrzypczak (2016) *The effect of orifice shape and the injection pressure on enhancement of the atomization process for pressure-swirl atomizers*, Crop Protection 82:65-74
[10] M. Hashad, H. Young, Z. Zekun (2016) *Effect of geometric parameters on spray characteristics of pressure swirl atomizers*, International Journal of Hydrogen Energy 30:1-10
[11] S. G. Lee (2008) *Geometrical effects on spray characteristics of air-pressurized swirl flows*, Journal of Mechanical Science and Technology 22:1633-1639
[12] D. Nuyttens, K. Baetens, D. De Schampheleire, B. Sonck (2007) *Effect of nozzle type, size and pressure on spray droplet characteristics*, Biosystems. Engineering 97(3):333-345
[13] M. S. F. M. Rashid, A. H. A. Hamid, O. C. Sheng, Z. A. Ghaffar (2012) *Effect of inlet slot number on the spray cone angle and discharge coefficient of swirl atomizer*, Procedia Engineering 41:1781-1786
[14] J. M. Ballester, C. Dopazo (1994) *Discharge coefficient and spray angle measurements for small pressure-swirl nozzles*, Atomization and Sprays 4:351-367

SEPARACJA - POSTER

NANOFILTRACJA JAKO EFEKTYWNE NARZĘDZIE DO ROZDZIAŁU SKŁADNIKÓW MIESZANINY POWSTAŁEJ PO WSTĘPNEJ OBRÓBCE SŁOMY PSZENICZNEJ

Jakub Zdarta[1,2,]*, Mohd Shafiq Mohd Sueb[2], Anne S. Meyer[2], Teofil Jesionowski[1], Manuel Pinelo[2]

[1]Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Department of Chemical and Biochemical Engineering, Center for BioProcess Engineering, Technical University of Denmark, SøltoftsPlads, 2800 Kgs. Lyngby, Dania
** e-mail: jakub.zdarta@put.poznan.pl*

Abstrakt: Duża ilość wartościowych substancji obecnych w materiałach lignocelulozowych, a także konieczność ich oddzielenia od związków inhibitujących procesy biorafinacji powodują, że konieczne jest opracowanie efektywnych metod separacji składników biomasy. Jednym z rozwiązań są procesy membranowe, które dzięki prostocie realizacji oraz relatywnie niskim nakładom finansowym, są coraz powszechniej wykorzystywane do rozdziału inhibitorów i węglowodanów obecnych w hydrolizacie po wstępnej obróbce biomasy. W niniejszej pracy wykorzystano komercyjnie dostępne membrany nanofiltracyjne i określono wpływ poszczególnych parametrów procesowych (temperatura, ciśnienie, pH) na retencję wybranych związków. Uzyskane rezultaty badań wskazują, że przy zastosowaniu optymalnych warunków procesu, możliwe jest efektywne rozdzielenie monosacharydów od inhibitorów.

Mnogość materiałów lignocelulozowych występujących w naturze spowodowała szybki rozwój metod wstępnej obróbki biomasy w celu dalszego wykorzystania poszczególnych jej składników do produkcji wartościowych chemikaliów oraz paliw [1]. Opracowano zarówno fizyczne, chemiczne, jak i biologiczne techniki wstępnej obróbki lignocelulozy, których celem jest uzyskanie jak najwyższej wydajności uwalniania węglowodanów (głównie monosacharydów) przy jednoczesnym ograniczeniu powstawania inhibitorów. Inhibitory bowiem, wśród nich kwas octowy, mrówkowy oraz lewulinowy, a także furany – furfural czy hydroksymetylofurfural (HMF), mają negatywny wpływ na proces dalszej fermentacji monosacharydów ponieważ blokują metabolizm mikroorganizmów fermentacyjnych jednocześnie ograniczając wydajność prowadzonych przemian [2,3]. Obecność inhibitorów w mieszaninie po obróbce wstępnej związana jest z ich uwalnianiem z pentoz oraz heksoz (furany), a także z hemicelulozy oraz ligniny (kwasy), podczas fragmentacji poszczególnych składników biomasy [4].

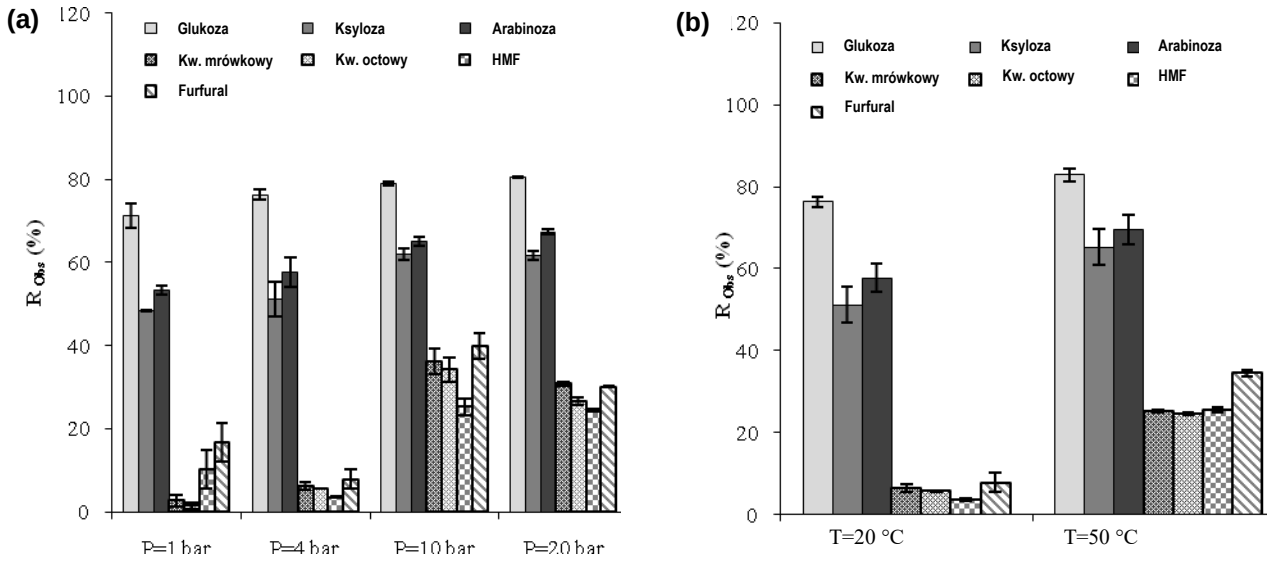
Dotychczas opracowano szeroki wachlarz metod detoksyfikacji (usuwania inhibitorów) biomasy, wśród których warto wymienić ekstrakcję rozpuszczalnikami, adsorpcję, wymianę jonową, a także detoksyfikację enzymatyczną oraz bakteryjną. Należy jednak pamiętać, że podczas wyboru najbardziej właściwej metody należy wziąć pod uwagę takie aspekty jak: konkurencyjność ekonomiczna, utrata wartościowych monosacharydów, generowanie dodatkowych produktów odpadowych, a także złożoność technologiczna samego procesu [5]. Interesującą alternatywę, szczególnie w przypadku separacji i oczyszczania mono- i/lub oligosacharydów z lignocelulozowego hydrolizatu, stanowi separacja membranowa. Technika ta jest coraz szerzej stosowana ze względu na kilka istotnych korzyści, m.in. niskie zużycie energii, konkurencyjność kosztów, a także łatwość obsługi i wykonania.

Procesy separacji membranowej stały się głównym obiektem wielu prac, których celem było usunięcie kwasów alifatycznych oraz aromatycznych na drodze perwaporacji, elektrodializy, odwróconej osmozy czy nanofiltracji [6]. Dalsze badania wykazały również, że inne inhibitory, np. furany mogą zostać

usunięte z równie wysokimi wydajnościami na drodze odwróconej osmozy oraz nanofiltracji [7]. Należy jednak podkreślić, że w zależności od charakteru oraz właściwości poszczególnych składników biomasy, za pomocą technologii membranowych, są one rozdzielane głównie na drodze wykluczenia ze względu na wielkość cząstek (ang. *size exclusion*), dyfuzji z roztworu (ang. *sollution diffusion*), odpychania ładunków (ang. *charge repulsion*) oraz efektu Donana [7].

Głównym celem zrealizowanych badań było oczyszczenie, na drodze nanofiltracji, roztworu powstałego na skutek wstępnej obróbki słomy pszenicznej z inhibitorów (kwasy oraz furany) i uzyskanie roztworu węglowodanów (mono- i oligosacharydów) o jak najwyższej czystości w celu poddania ich dalszym procesom biorafinacji. Aby tego dokonać wybrano trzy komercyjnie dostępne membrany nanofiltracyjne (NF270, NTR7450, NP030) o różnej wielkości porów i zdefiniowano wpływ różnych parametrów procesowych (pH, temperatura, ciśnienie) na rozdział węglowodanów od inhibitorów.

W celu określenia wpływu warunków procesowych na proces rozdziału poszczególnych składników biomasy ze słomy pszenicznej zastosowano zmienne wartości ciśnienia (od 1 do 20 barów) oraz temperatury (20 oraz 40 °C). Zaprezentowane na poniższym rysunku wykresy (Rys. 1) przedstawiają retencję monosacharydów oraz inhibitorów w różnych warunkach temperatury oraz ciśnienia.



Rysunek 1. Retencja monosacharydów (glukoza, ksyloza, arabinoza) oraz inhibitorów (kwas mrówkowy, kwas octowy, HMF, furfural) pod wpływem zmiennych warunków: (a) ciśnienia oraz (b) temperatury z wykorzystaniem membrany NF270

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że zarówno ciśnienie jak i temperatura mają istotny wpływ na proces separacji monosacharydów od inhibitorów. Wraz ze wzrostem wartości obu parametrów procesowych odnotowano bowiem wzrost retencji wszystkich obecnych w mieszaninie monosacharydów (pożądany efekt), jak i inhibitorów (zjawisko niepożądane). Efekt ten może być wytłumaczony w dużej mierze poprzez obrzęk porów oraz kompresję membrany, które obserwowane są podczas separacji membranowej prowadzonej w podwyższonej temperaturze oraz ciśnieniu. Oba te zjawiska powodują blokowanie porów membrany, głównie przez monosacharydy, co ma bezpośrednie przełożenie na zwiększenie zawartości wszystkich komponentów biomasy w retentacie. W oparciu o zaprezentowane wyniki należy stwierdzić, że optymalnymi parametrami rozdziału monosacharydów od inhibitorów, z wykorzystaniem membrany nanofiltracyjnej NF270 jest ciśnienie 4 barów oraz temperatura 20 °C, ze względu na największe różnice w retencji węglowodanów oraz kwasów i furanów.

Praca została sfinansowana i przygotowana w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki zgodnie z decyzją nr DEC-2016/20/T/ST8/00391.

Literatura:

[1] A.T.W.M. Hendriks, G. Zeeman (2009) *Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass*, Bioresource Technology, 100(1):10-18.
[2] J. Luo, B. Zeuner, S.T. Morthensen, A.S. Meyer, M. Pinelo (2015) *Separation of phenolic acids from monosaccharides by low-pressure nanofiltration integrated with laccase pre-treatments*, Journal of Membrane Science, 482:83-91.
[3] G. Panagiotou, L. Olsson (2007) *Effect of compounds released during pretreatment of wheat straw on microbial growth and enzymatic hydrolysis rates*, Biotechnology and Bioengineering 96(2):250-258.
[4] H. Rasmussen, H.R. Sørensen, A.S. Meyer (2014) *Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: Sugar reaction mechanisms*, Carbohydrate Research 385:45-57.
[5] E. Sjöman, M. Mänttäri, M. Nyström, H. Koivikko, H. Heikkilä (2008) *Xylose recovery by nanofiltration from different hemicellulose hydrolyzate feeds*, Journal of Membrane Science 310(1-2):268-277.
[6] M.D. Afonso (2012) *Assessment of NF and RO for the potential concentration of acetic acid and furfural from the condensate of eucalyptus spent sulphite liquor*, Separation and Purification Technology 99:86-90.
[7] Y.H. Weng, H.J. Wei, T.Y. Tsai, W.H. Chen, T.Y. Wei, W.S. Hwang, C.P. Wang, C.P. Huang (2009) *Separation of acetic acid from xylose by nanofiltration*, Separation and Purification Technology 67(1):95-102.

SEPARACJA - POSTER

BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI OSADÓW PAR JONOWYCH OKSYETYLENOWANYCH TERT-OKTYLOFENOLI Z TETRAJODOBIZMUTANEM(III) BARU W WODZIE I ALKOHOLACH ALIFATYCZNYCH

Andrzej Szymański*, Ewa Stanisz, Agnieszka Zgoła-Grześkowiak

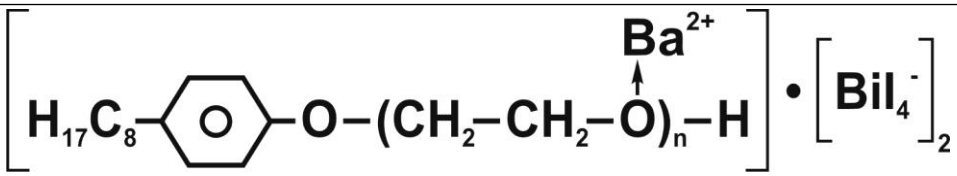
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej,
Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: andrzej.szymanski@put.poznan.pl*

Na rynku związków powierzchniowo czynnych coraz większe znaczenie zyskują oksyetylaty. Ich zużycie ciągle rośnie, a duże ich ilości trafiają do wód powierzchniowych bezpośrednio lub w strumieniu ścieków oczyszczonych. Związki te są zagrożeniem dla ekosystemów wodnych, dlatego muszą być objęte systemem monitoringu. To pociąga za sobą konieczność opracowywania i ciągłego rozwoju metod ich oznaczania. Obecny stan analityki oksyetylatów nie jest zadowalający. Problemy aplikacyjne metod oznaczania oksyetylatów wynikają z faktu, że analit nie jest w tym przypadku zdefiniowanym związkiem chemicznym, ale złożoną mieszaniną homologów o różnym stopniu oksyetylenowania. W tej sytuacji w analizie wykorzystuje się specyficzne cechy oksyetylatów, a zwłaszcza tworzenie kompleksów z kationami metali, które często wytrącają się z roztworów wodnych w postaci osadów par jonowych.

Rozwój metod oznaczania oksyetylatów mogą zapewnić badania fizykochemiczne kompleksów oksyetylatów z jonami metali i osadów par jonowych jakie oksyetylaty tworzą z nieorganicznymi solami kompleksowymi. Potencjalnie duże znaczenie dla rozwoju metod oznaczania oksyetylatów, może mieć zróżnicowana rozpuszczalność osadów w odpowiednio dobranych rozpuszczalnikach. Prowadzone w tym obszarze badania dotyczą zarówno kinetycznych (szybkość rozpuszczania), jak też termodynamicznych (rozpuszczalność równowagowa w różnych rozpuszczalnikach) aspektów rozpuszczania [1,2].

Wyniki badań rozpuszczania osadów par jonowych oksyetylatów z tetrajodobizmutanem(III) baru można wykorzystać do modyfikacji klasycznej metody BiAS w kierunku poprawienia jej precyzji i dokładności [3]. Mogą one być także przydatne w modyfikacji innych metod opartych na tworzeniu osadów par jonowych lub kompleksów oksyetylatów z jonami metali (np. potencjometria jonów metali i oksyetylatów z użyciem elektrod jonoselektywnych, chromatografia cieczowa oksyetylatów z użyciem jonitów jako faz stacjonarnych, ekstrakcja jonów metali do fazy stałej modyfikowanej łańcuchami oksyetylenowymi albo ekstrakcja rozpuszczalnikowa jonów metali w formie par jonowych) [1]. Możliwe jest też frakcjonowanie mieszanin oksyetylatów, przez sekwencyjne rozpuszczanie osadów par jonowych odpowiednio dobranymi rozpuszczalnikami [4].

Celem tej pracy było wyznaczenie rozpuszczalności osadów par jonowych oksyetylenowanych tert-oktylofenoli serii Triton X z tetrajodobizmutanem(III) baru, w wodzie i alkoholach alifatycznych (metanol, etanol, propanol, butanol i pentanol). Uproszczony wzór strukturalny tych osadów podano na rys. 1, a ich skład w tabeli 1. Proces rozpuszczania kontrolowano półilościowo i jakościowo techniką HPLC-MS, a rozpuszczalność osadów ustalono, oznaczając bizmut techniką AAS.

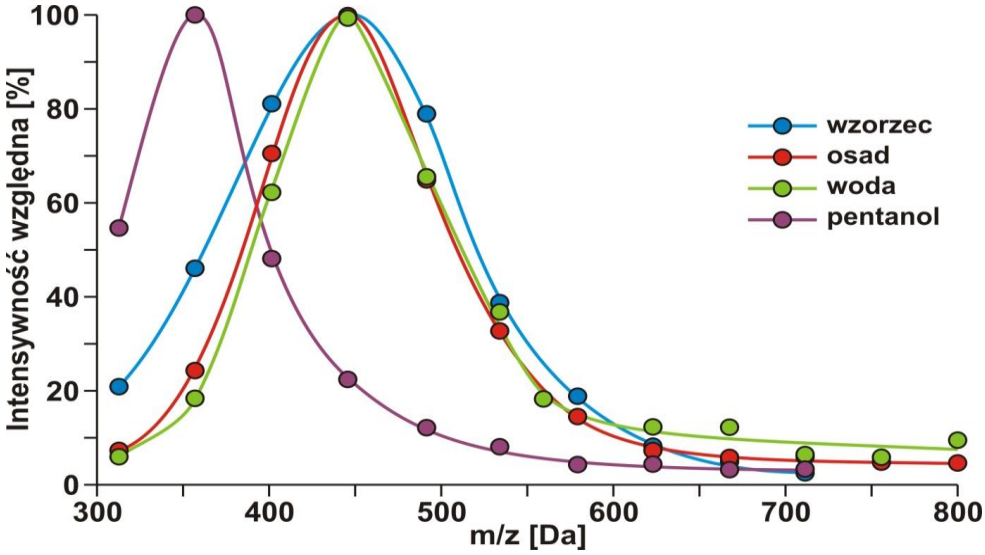


Rysunek 1. Uproszczona struktura osadów par jonowych oksyetylenowanych tert-oktylofenoli z tetrajodobizmutanem(III) baru (*pokazano kompleksowanie jonu baru z jednym atomem tlenu, podczas gdy kompleksy te tworzą się z udziałem 5-6 atomów tlenu łańcucha oksyetylenowego*).

Tabela 1. Użyte w badaniach oksyetylenowane tert-oktylofenole i ich osady par jonowych z tetrajodobizmutanem(III) baru (*oksyetylenowane tert-oktylofenole: producent: Röhm and Haas, USA; dystrybutor: Fluka, Szwajcaria*)

Oksyetylat (Triton X)	Masa cząsteczkowa [g/mol]	Stopień oksyetylenowania	Wzór stechiometryczny osadu pary jonowej	Masa cząsteczkowa osadu [g/mol]
TX-35	338	3	$Ba(TX\text{-}35)_{4,10}(BiI_4)_2$	2956
TX-45	426	5	$Ba(TX\text{-}45)_{2,32}(BiI_4)_2$	2559
TX-100	624	9,5	$Ba(TX\text{-}100)_{1,39}(BiI_4)_2$	2438
TX-102	756	12,5	$Ba(TX\text{-}102)_{0,98}(BiI_4)_2$	2311
TX-305	1526	30	$Ba(TX\text{-}305)_{0,66}(BiI_4)_2$	2578
TX-405	1966	40	$Ba(TX\text{-}405)_{0,46}(BiI_4)_2$	2475

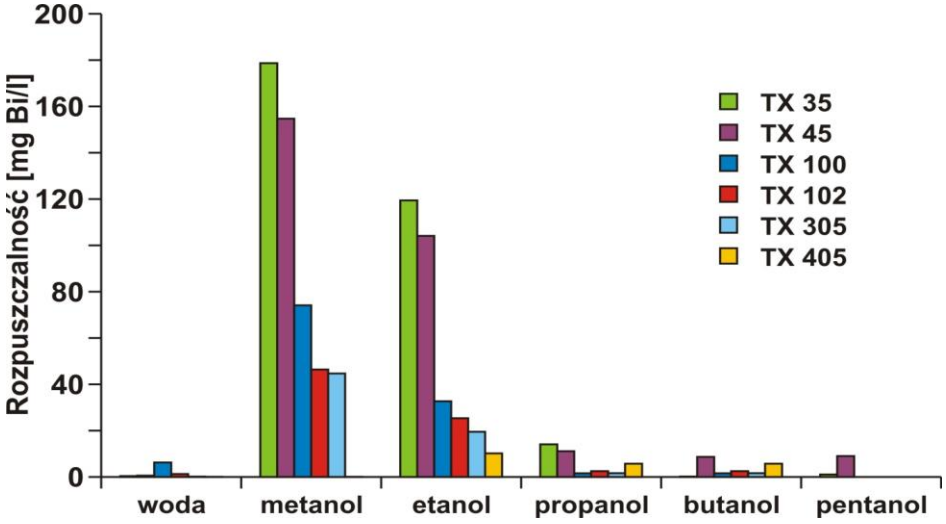
Podsumowanie półilościowej oraz jakościowej charakterystyki rozpuszczania osadów, wykonanej techniką HPLC-MS, przedstawiono na rys. 2. Odczynnik jodobizmutanowy efektywnie wytrąca osady par jonowych oksyetylenowanych tert-oktylofenoli z tetrajodobizmutanem(III) baru, o czym świadczy podobieństwo rozkładu intensywności sygnałów dla homologów o różnym stopniu oksyetylenowania na widmach mas dla wzorcowego surfaktanta i dla osadu jego pary jonowej. Widmo o zbliżonym rozkładzie uzyskano także dla frakcji osadu rozpuszczonej w wodzie, co sugeruje, że polarna woda nie wykazuje selektywności podczas rozpuszczania osadów par jonowych zawierających homologi oksyetylatów o różnym stopniu oksyetylenowania, i w związku z tym nie może być wykorzystana do frakcjonowania oksyetylatów na drodze rozpuszczania takich osadów.



Rysunek 2. Efekt rozfrakcjonowania mieszaniny homologów TX-35 podczas rozpuszczania osadu par jonowych.

Inny jest rozkład homologów na widmach mas dla roztworów alkoholowych po rozpuszczaniu osadów. Polarność rozpuszczalników maleje od wody do pentanolu. Bardziej hydrofobowe alkohole trudniej

rozpuszczają hydrofilowe osady długołańcuchowych oksyetylatów, a maksimum intensywności sygnałów na widmie mas przesuwa się do sygnałów od homologów krótkołańcuchowych. Zatem, im bardziej hydrofobowy rozpuszczalnik, tym lepszy podział oksyetylatów na frakcję krótkołańcuchową (rozpuszczalnik) i długołańcuchową (osad). Rozpuszczalnik zbyt polarny dobrze rozpuszcza osady zawierające homologi o niskim i wysokim stopniu oksyetylenowania, nie dając efektu frakcjonowania.



Rysunek 3. Rozpuszczalność badanych osadów par jonowych w wodzie i alkoholach alifatycznych

Rozpuszczalność osadów ustalono oznaczając bizmut w rozpuszczalnikach techniką AAS (rys. 3). Są one trudno rozpuszczalne (0-180 mg/l, w przeliczeniu na bizmut(III)). Niskie wyniki uzyskano dla wody, co jest sprzeczne z tendencją widoczną dla alkoholi (im rozpuszczalnik bardziej polarny, tym rozpuszczalność osadu większa) oraz z półilościową i jakościową charakterystyką wykonaną techniką HPLC-MS. Aby wyjaśnić ten efekt trzeba podkreślić, że techniką AAS oznaczano w rozpuszczalnikach bizmut(III), a sygnały na widmach mas w technice HPLC-MS pochodziły bezpośrednio od oksyetylatów. Po rozpuszczeniu osadu w rozpuszczalniku ustala się równowaga różnych form jodkowych kompleksów bizmutu(III). Po rozpuszczeniu osadu w wodzie, uwolnione jony bizmutu(III) wytrącają się jako trudno rozpuszczalny w wodzie osad jodku bizmutu(III), są zatem niedostępne do oznaczania techniką AAS w próbce wody. Inaczej jest w rozpuszczalnikach alkoholowych, w których mogą istnieć trwałe anionowe kompleksy jodobizmutanowe (głównie [BiI_4^-]), czyli formy dostępne do oznaczania techniką AAS.
Uzyskane wyniki wskazują, że osady par jonowych oksyetylatów z tetrajodobizmutanem(III) baru są trudno rozpuszczalne. Stężenie jonów bizmutu(III) można przyjąć za miarę rozpuszczalności osadów tylko dla rozpuszczalników organicznych. Rozpuszczanie osadów w wodzie najlepiej kontrolować technikami generującymi sygnał analityczny bezpośrednio od oksyetylatów, jednak w tym przypadku dokładność wyników jest ograniczona ze względu na złożoność mieszanin oksyetylatów.

Praca finansowana z projektu: 03/31/DSPB/0338

Literatura:

[1] T. Okada (1993), *Complexation of Poly(oxyethylene) in Analytical Chemistry*, Analyst 118: 959-968
[2] J. Cross (Ed.) (1987), *Nonionic Surfactants, Chemical Analysis*, Marcel Dekker Inc., New York
[3] B. Wyrwas (1996), *Metoda oznaczania niejonowych surfaktantów łącząca schemat rozdziału procedury BiAS z pośrednią metodą tensammetryczną*, praca doktorska, Politechnika Poznańska
[4] A. Szymański, B. Wyrwas (1999), *Fizykochemiczne badania procesów wytrącania oraz rozpuszczania osadów par jonowych oksyetylatów z tetrajodobizmutanem(III) baru*, wniosek do KBN o finansowanie badań naukowych

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

WPŁYW RODZAJU ŹRÓDŁA WĘGLA NA WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWE DROBNOUSTROJÓW ŚRODOWISKOWYCH

Amanda Pacholak, Wojciech Smułek, Ewa Kaczorek

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, Poznań
** e-mail: amanda.d.pacholak@doctorate.put.poznan.pl*

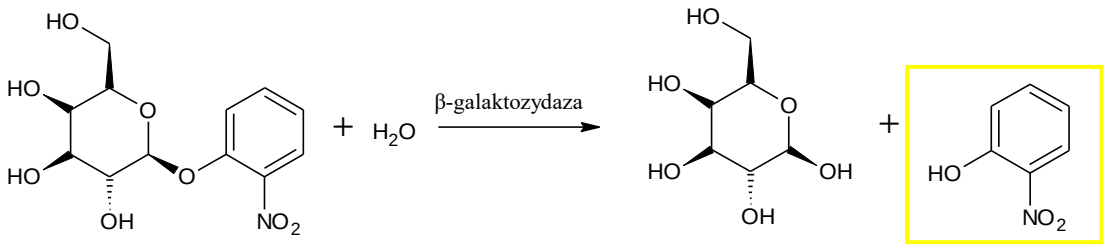
Abstrakt: Bakterie środowiskowe są istotnym elementem każdego ekosystemu. W związku z ich zdolnością do degradacji związków organicznych, odgrywają one szczególną rolę w procesach bioremediacyjnych. Jednakże związki organiczne, szczególnie te o charakterze hydrofobowym, mogą wykazywać znaczną toksyczność w stosunku do drobnoustrojów. Pomocną w ocenie oddziaływań ksenobiotyków na komórki bakterii środowiskowych jest analiza zmian ich właściwości powierzchniowych, takich jak hydrofobowość powierzchni czy przepuszczalność błony komórkowej. Badania prowadzone w ramach niniejszej pracy miały na celu ocenę wpływu wybranych związków organicznych na właściwości powierzchniowe mikroorganizmów wyizolowanych z gleby i osadu czynnego. Wyniki badań wykazały, że rodzaj źródła węgla istotnie wpływa na modyfikację powierzchni badanych mikroorganizmów.

Rozwój cywilizacyjny oraz zmieniające się warunki stylu życia znacząco wpływają na otaczające środowisko. Pomimo wielu zalet, jakie przynosi rozwój cywilizacji trudno uniknąć potencjalnego zagrożenia, związanego z wprowadzaniem do środowiska naturalnego substancji chemicznych. Według *Environmental Protection Agency* (EPA) w ostatnim wieku wprowadzono do środowiska ponad 100 tysięcy związków chemicznych, z których tylko 4% zbadano pod kątem toksyczności i aktywności biologicznej [1, 2]. Wprowadzanie związków chemicznych do środowiska wiąże się z ich niekorzystnym wpływem na organizm ludzki jak również na faunę i florę wszystkich ekosystemów.

Bakterie środowiskowe, będące końcowym etapem łańcucha pokarmowego, są istotnym elementem otaczającego środowiska. Ponadto, biorą udział w reakcji wiązania azotu cząsteczkowego i mają wysokie zdolności do akumulacji i usuwania jonów metali ciężkich. Wiele z nich pozytywnie wpływa na wzrost i rozwój roślin. Wykorzystywane są także we wspomaganiu fitoremediacji oraz w bioremediacji terenów skażonych ksenobiotykami [3]. Wymienione cechy są tylko niektórymi z zalet jakie posiadają mikroorganizmy środowiskowe. Stąd, zagadnienia związane z aktywnością biologiczną związków organicznych w stosunku do drobnoustrojów środowiskowych są bardzo ważne.

Celem badań przedstawianych w niniejszej pracy była ocena aktywności biologicznej różnych związków chemicznych. Analizowano wpływ rodzaju źródła węgla na właściwości powierzchniowe bakterii środowiskowych, takie jak hydrofobowość powierzchni komórki oraz przepuszczalność błony komórkowej.

Ocenie zmian w przepuszczalności błony komórkowej oraz hydrofobowości powierzchni komórek poddawano zawiesiny komórkowe, których gęstość optyczna przy długości fali 590 nm wynosiła 1.0, co odpowiada ilości komórek $1 \cdot 10^9$ jtk/ml. Pomiarów hydrofobowości powierzchni komórek przeprowadzono według zmodyfikowanej metodyki opisanej po raz pierwszy przez Rosenberga [4]. Z kolei badania przepuszczalności błony komórkowej prowadzono przy użyciu metody opisanej przez Zhang i wsp. [5], która opiera się na reakcji hydrolizy *orto*-nitrofenylo-*β*-galaktozydazy katalizowanej przez *β*-galaktozydazę (rysunek 1). Stężenie produktu reakcji mierzone spektrofotometrycznie było proporcjonalne do przepuszczalności błony komórkowej.



Rysunek 1. Reakcja katalizowana przez *β*–galaktozydazę

W tabeli 1 zestawiono najważniejsze wyniki hydrofobowości oraz przepuszczalności błon komórkowych szczepów środowiskowych, dla których jedynym źródłem węgla była glukoza. Glukoza, jako związek będący elementem szlaków metabolicznych bakterii uważana jest za substancję, która nie zmienia znacząco właściwości powierzchniowych mikroorganizmów, niemniej jednak można zauważyć, że różne szczepy w obrębie tego samego gatunku charakteryzują się różnymi wartościami badanych parametrów. Przykładowo, hydrofobowość szczepu *Pseudomonas* sp. 1 wynosiła 74%, a przepuszczalność jego błony komórkowej 0,12 $\mu M \cdot min^{-1}$. Natomiast wartości te dla szczepu *Pseudomonas* sp. 2 wynosiły odpowiednio 39 i 0,46. Jednakże, stwierdzono, że w większości układów powierzchnie komórek hodowanych na glukozie charakteryzują się właściwościami hydrofilowymi.

Tabela 1. Hydrofobowość powierzchni komórek i przepuszczalność błony komórkowej szczepów środowiskowych hodowanych na glukozie

Szczep	**Hydrofobowość [%]**	**Przepuszczalność [$\mu M \cdot min^{-1}$]**
Pseudomonas putida	25	0,21
Pseudomonas sp. 1	74	0,12
Pseudomonas sp. 2	39	0,46
Raoultella planticola 1	13	0,26
Achromobacter denitficans 1	27	0,27
Achromobacter sp.	4	0,21
Rhanella sp.	37	0,07
Raoultella sp.	10	1,61
Microbacterium sp.	61	0,35

Tabela 2 przedstawia wyniki badanych parametrów dla wybranych szczepów środowiskowych w zależności od zastosowanego źródła węgla. Spośród przedstawionych wyników najwyższą hydrofobowością (78%) charakteryzował się szczep *Microbacterium* sp., dla którego źródłem węgla był chlorofenol. Porównując do pozostałych układów, komórki tego szczepu posiadały relatywnie niską przepuszczalność, która wynosiła 0,05 $\mu M \cdot min^{-1}$. Z kolei najniższy odsetek komórek o właściwościach hydrofobowych, wynoszący 5%, zanotowano w układach ze szczepem *Achromobacter* sp. zawierających heksadekan lub 2-chlorotoluen oraz w układzie z *Pseudomonas putida* hodowanych na heksadekanie (6%). Analizując wyniki pomiarów przepuszczalności błony komórkowej, stwierdzono że największy wpływ na przepuszczalność błony komórkowej szczepów zawierających jako źródło węgla heksadekan bądź 2-chlorotoluen. Należy zauważyć, że były to układy, których komórki charakteryzowały się najniższą hydrofobowością.

Tabela 2. Hydrofobowość powierzchni komórek i przepuszczalność błony komórkowej szczepów środowiskowych w zależności od źródła węgla – wybrane wyniki

Źródło węgla	Szczep	Hydrofobowość [%]	Przepuszczalność [$\mu M \cdot min^{-1}$]
heksadekan	*Pseudomonas putida*	6	0,48
	Achromobacter sp.	5	0,39
toluen	*Raoultella planticola* 1	14	0,15
	Achromobacter denitficans 1	50	0,17
2-chlorotoluen	*Achromobacter* sp.	5	0,31
	Raoultella sp.	21	0,14
	Pseudomonas sp. 1	41	0,18
	Rahnella sp.	33	0,18
2-chlorofenol	*Pseudomonas* sp. 2	58	0,06
	Microbacterium sp.	79	0,05
2-bromofenol	*Achromobacter* sp.	54	0,02
	Raoultella sp.	14	0,65

Analiza przedstawionych wyników pokazuje, że zastosowane źródło węgla istotnie wpływa na właściwości powierzchniowe komórek środowiskowych. Analizując wyniki badań uzyskane dla komórek, dla których źródłem węgla były węglowodory, można zauważyć że ksenobiotyki spowodowały istotną zmianę hydrofobowości lub/i przepuszczalności błon komórkowych w porównaniu do komórek hodowanych na glukozie. Podsumowując, ksenobiotyki, jakimi są heksadekan czy pochodne toluenu i fenolu są związkami o wysokiej aktywności biologicznej i należy ograniczyć do minimum ich uwalnianie do środowiska.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2015/19/N/NZ9/02423.

Literatura:

[1] M. Szumska, K. Tyrpień (2011) *Biomonitoring ksenobiotyków – wybrane zagadnienia* Wydawnictwo MedPharm, Wrocław
[2] R. Jaffe. (2005) *First Line Comprehensive Care. Part II:Anthropogenic Xenobiotics in Functional Medicine. Managing Persisting Bioaccumulating Pollutants: Toxic Minerals, Biocides, Hormone Mimics, Solvents, and Chemical Disruptors,* Seminars in Interactive Medicine 3:79-92
[3] M. Pawlik, T. Płociniczak, Z. Piotrowska – Seget (2015) *Bakterie endofityczne i ich znaczenie w mikrobiologii środowiskowej, medycynie i przemyśle*, Postępy mikrobiologii 54(2):115-122
[4] M. Rosenberg (1984) *Bacterial adherence to hydrocarbon: a useful technique for studying cell surface hydrophobicity*, FEMS Microbiology Letters 22:289–295
[5] D. Zhang, L. Zhu i in. (2013*) Influences and mechanisms of surfactants on pyrene biodegradation based on interactions of surfactant with a Klebsiella oxytoca strain*, Bioresource Technology 142:454

CHEMIA BIOORGANICZNA - POSTER

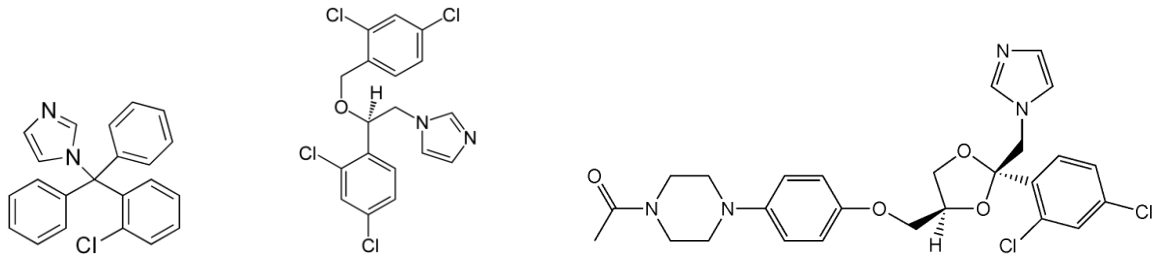
ANALIZA WPŁYWU EKSTRAKTU Z ORZECHÓW PIORĄCYCH NA MODYFIKACJE WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWYCH MIKROORGANIZMÓW PODCZAS BIODEGRADACJI KLOTRIMAZOLU

Amanda Pacholak, Joanna Simlat, Ewa Kaczorek

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, Poznań
** e-mail: amanda.d.pacholak@doctorate.put.poznan.pl*

Abstrakt: Klotrimazol jest substancją czynną preparatów przeciwgrzybiczych o szerokim spektrum działania. Leki te są dostępne bez recepty i stosowane miejscowo. W związku z tym istnieje znaczne ryzyko przedostania się klotrimazolu do wód gruntowych, co z kolei może negatywnie wpływać na autochtoniczną florę i mikroflorę wód oraz gleby. Klotrimazol uważany jest za związek stabilny i trudno biodegradowalny. Do czynników wpływających na biodegradację należy obecność surfaktantów, które nie tylko zwiększają powinowactwo ksenobiotyków do komórek drobnoustrojów, ale wpływają także na ich właściwości powierzchniowe. Celem prowadzonych badań była ocena wpływu ekstraktu z orzechów piorących, zawierającego naturalne związki powierzchniowo czynne, na przepuszczalność błony komórkowej, hydrofobowość powierzchni oraz potencjał dzeta komórek bakterii środowiskowych. Na podstawie uzyskanych wyników badań zaobserwowano, że dodatek orzechów piorących spowodował istotne zmiany analizowanych parametrów.

Pochodne azolowe działające przeciwgrzybiczo to leki o szerokim spektrum działania. Wśród nich są preparaty podawane doustnie (itrakonazol, flukonazol, worikonazol oraz posakonazol), a także leki stosowane wyłącznie miejscowo. Najważniejszymi przedstawicielami ostatniej grupy są: klotrimazol, mikonazol oraz ketokonazol (rysunek 1) [1].



Rysunek 1. Wzory strukturalne azolowych pochodnych o działaniu przeciwgrzybiczym stosowanych miejscowo, a) kotrimazol, b) mikonazol, c) ketokonazol

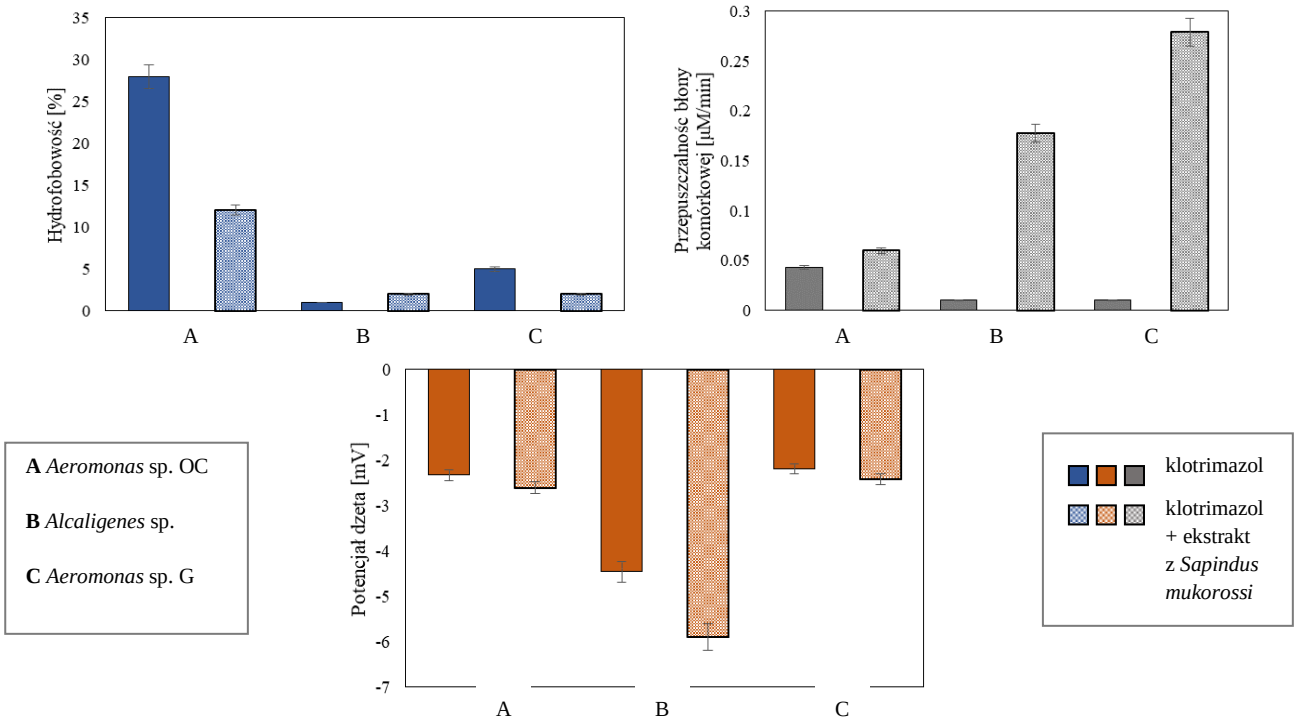
Uważa się, że substancje czynne większości leków stosowanych miejscowo wchłaniają się tylko w 5%, natomiast pozostałe 95% może zostać wypłukane i wprowadzone do ścieków. Wraz ze ściekami oraz jako nieprawidłowo zagospodarowany odpad, znaczne ilości substancji aktywnych leków dostają się do wód gruntowych [2, 3]. Ich niepożądana obecność w środowisku naturalnym może negatywnie wpływać na autochtoniczną florę i mikroflorę wód oraz gleby. Stąd, bardzo ważnym jest poszukiwanie efektywnych metod usuwania ksenobiotyków ze środowiska naturalnego. Istnieje wiele technik, wśród których wyróżnia się metody fizykochemiczne oraz biologiczne. Do najczęściej wykorzystywanych fizykochemicznych metod oczyszczania gruntów i wód należą metody sorpcyjne oraz membranowe [4], natomiast jedną z najefektywniejszych biologicznych technik oczyszczania środowiska naturalnego jest bioremediacja. Jest to metoda, która wykorzystuje zdolność mikroorganizmów do rozkładu związków

organicznych do prostych związków organicznych i nieorganicznych. Bioremediacja posiada wiele zalet – jest to metoda prosta, tania, charakteryzująca się wysoką skutecznością [5, 6]. Ponadto, biodegradacja może być procesem, który zachodzi w sposób zarówno naturalny jak i zaprojektowany przez człowieka. Biodegradacja w środowisku naturalnym przebiega często wolno i mało wydajnie, dlatego bardzo ważne jest wspomaganie i intensyfikacja tego procesu. Czynnikami wpływającymi na proces biodegradacji jest temperatura, czas, gatunek mikroorganizmu, a także obecność innych substancji oraz drobnoustrojów w układzie [7]. Przykładem związków, których obecność może mieć pozytywny wpływ na biodegradację są surfaktanty, które nie tylko zwiększają emulsyfikację ksenobiotyków i ich biodostępność do mikroorganizmów lecz także wpływają na modyfikacje zewnętrznych struktur komórek drobnoustrojów [8].
Analiza zmian właściwości powierzchniowych drobnoustrojów podczas biodegradacji klotrimazolu oraz ocena wpływu ekstraktu z orzechów piorących, zawierającego saponiny – naturalne związki powierzchniowo czynne – na analizowane właściwości.
Prowadzone w ramach niniejszej pracy badania obejmowały ocenę zmian we właściwościach powierzchniowych trzech szczepów mikroorganizmów środowiskowych. Analizowano przepuszczalność błony komórkowej, potencjał dzeta oraz hydrofobowość powierzchni podczas biodegradacji klotrimazolu w układach zawierających wyłącznie biodegradowany związek oraz w układach zawierających dodatkowo ekstrakt z orzechów piorących (*Sapindus mukorossi*) bogaty w naturalne związki powierzchniowo czynne. W tabeli 1 zestawiono stosowaną metodykę badawczą oraz zasady metod.

Tabela 1. Zestawienie stosowanych metod badawczych

Mierzony parametr	Metoda	Zasada metody	Referencje
Hydrofobowość powierzchni komórek	Mikrobiologiczna adhezja do węglowodorów (ang. *Microbial adhesion to hydrocarbons*, MATH)	Pomiar odsetek komórek bakterii w hodowli o wysokim powinowactwie do węglowodorów	[9]
Przepuszczalność błony komórkowej	Test z *orto*-nitrofenylo-*β*-galaktozydazą (ONPG)	Pomiar absorbancji barwnego produktu reakcji katalizowanej przez ONPG	[10]
Potencjał dzeta	Analiza ładunku zgromadzonego na powierzchni komórek	Pomiar na analizatorze Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., UK).	[11]

Najważniejsze wyniki badań przedstawiono na rysunku 2. Najwyższą hydrofobowością (28%) charakteryzował się szczep należący do rodzaju *Aeromonas* wyizolowany z osadu czynnego (*Aeromonas* sp. OC). Dla tego szczepu obecność ekstraktu z orzechów piorących miał również największy wpływ na hydrofobowość jego powierzchni – zanotowano spadek hydrofobowości do 12%. Analiza wyników przepuszczalności błony komórkowej pokazuje, że najwyższą przepuszczalność miały komórki szczepu *Aeromonas* sp. wyizolowanego z gleby (*Aeromonas* sp. G). Dla tego szczepu, jak również szczepu *Alcaligenes* sp. zanotowano istotny wzrost przepuszczalności błony komórkowej, gdy w układzie obecny był ekstrakt z *Sapindus mukorossi*. Wyniki pomiarów potencjału dzeta pokazują, że najniższą wartością charakteryzowała się zawiesina komórek *Alcaligenes* sp., gdy w układzie obecne były saponiny. Dla pozostałych układów nie zaobserwowano istotnych zmian.



Rysunek 2. Właściwości powierzchniowe mikroorganizmów środowiskowych

Podsumowując, stwierdzono że dodatek ekstraktu z orzechów piorących, zawierającego saponiny, ma najistotniejszy wpływ na przepuszczalność błony komórkowej – w przypadku każdego z badanych szczepów zanotowano znaczny wzrost przepuszczalności, gdy w hodowli obecny był ekstrakt roślinny. Co więcej, obecność związków powierzchniowo czynnych w hodowli wpływała na obniżenie wartości hydrofobowości komórek. Z kolei, nie zanotowano istotnego wpływu ekstraktu na ładunek powierzchniowy komórek bakterii środowiskowych.

Badania zostały sfinansowane ze środków Politechniki Poznańskiej na podstawie decyzji nr 03/32/DSMK/0721

Literatura:

[1] E. Mutschler. G. Geisslinger i in. (2014) *Farmakologia i toksykologia Mutschlera*, Wydawnictwo MedPharm, Wrocław
[2] X. Peng, Q.Huang i in. (2012) *Distribution, behavior and fate of azole antifungals during mechanical, biological, and chemical treatments in sewage treatment plants in China*, Science of the Total Environment 426:311–317
[3] V. Burkinaa, V. Zlabeka i in. (2015) *Effects of pharmaceuticals present in aquatic environment on Phase I metabolism in fish*, Environmental Toxicology and Pharmacology 40:430–444
[4] M. N. Rashed (2013) *Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater*, w: M. N. Rashed (Ed.) Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment, InTech 168 – 194
[5] C. S Karigar., S. S Rao i in. (2011) *Role of Microbial Enzymes in the Bioremediation of Pollutants: A Review*, Enzyme Research 2011:1-11
[6] M. K. Błaszyk (2007) *Mikroorganizmy w ochronie środowiska*, Wydawnictwo PWN, Warszawa
[7]G. Eibes, G. Feijo i in. (2015) *Enzymatic technologies for remediation of hydrophobic organic pollutants in soil*, Applied Microbiology and Biotechnology 99: 8818-8829
[8] S. S. Cameotra, P. Singh (2008) *Bioremediation of oil sludge using crude biosurfactants*, International Biodeterioration & Biodegradation 62:274-280
[9] W. Smulek, A. Zdarta i in. (2017) *Saponaria officinalis L. extract: Surface active properties and impact on environmental bacterial strains*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 150:209–215
[10] D. Zhang, L. Zhu i in. (2013*) Influences and mechanisms of surfactants on pyrene biodegradation based on interactions of surfactant with a Klebsiella oxytoca strain*, Bioresource Technology 142:454
[11] A. Pacholak, W. Smułek i in. (2017) *The ability of Achromobacter sp. KW1 strain to biodegrade isomers of chlorotoluene*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 92(8): 2134–2141