

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Polskie Towarzystwo Chemiczne

VIII Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików

Praca zbiorowa pod redakcją Elwiry K. Wróblewskiej i Łukasza Struka



Wydział
Technologii i Inżynierii
Chemicznej

Szczecin, 16 maja 2023 r.

Honorowy Patronat

Jego Magnificencji Rektora

Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

dr. hab. inż. Jacka Wróbla, prof. ZUT



KOMITET NAUKOWY

Przewodnicząca:

prof. dr hab. inż. Zofia Lendzion-Bieluń

Członek honorowy:

prof. dr hab. inż. Rafał Rakoczy

Członkowie:

prof. dr hab. inż. Elżbieta Filipek

prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski

dr hab. inż. Agnieszka Kowalczyk, prof. ZUT

dr hab. inż. Agata Markowska-Szczupak, prof. ZUT

dr hab. inż. Dariusz Moszyński, prof. ZUT

dr hab. inż. Rafał Pelka, prof. ZUT

dr hab. inż. Iwona Pelech, prof. ZUT

dr hab. inż. Robert Pelech, prof. ZUT

dr hab. inż. Jacek Soroka, em. prof. ZUT

dr hab. inż. Jacek Sośnicki, prof. ZUT

dr hab. inż. Piotr Tabero, prof. ZUT

dr hab. inż. Elżbieta Tomaszewicz, prof. ZUT

dr hab. inż. Elwira Wróblewska, prof. ZUT

KOMITET ORGANIZACYJNY

Przewodnicząca:

dr hab. inż. Elwira Wróblewska, prof. ZUT

Członkowie:

prof. dr hab. inż. Zofia Lendzion-Bieluń

dr hab. inż. Agata Markowska-Szczupak, prof. ZUT

dr hab. inż. Dariusz Moszyński, prof. ZUT

dr hab. inż. Iwona Pelech, prof. ZUT

dr hab. inż. Elżbieta Tomaszewicz, prof. ZUT

dr inż. Tomasz J. Idzik

dr inż. Łukasz Struk

Wydano za zgodą Rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

ISBN 978-83-7663-358-9

Opublikowano oryginalne prace naukowo-badawcze, niepublikowane wcześniej w innych czasopi-
smach ani materiałach konferencyjnych, kongresach, sympozjach ani nieprzekazane do publikacji. Na-
desłanie pracy do Wydawcy uważa się za jednoznaczne z oświadczeniem Autora, że warunek jest speł-
niony.

Wydawnictwo Uczelniane

Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie,

al. Piastów 48, 70-311 Szczecin, tel. 91 449 47 60, e-mail: wydawnictwo@zut.edu.pl

Sponsorzy



MERCK

SPIS TREŚCI

<i>Barbara AMBROZIAK, Monika BOSACKA</i> Reaktywność tlenku ceru(IV) wobec tlenku molibdenu(VI) w atmosferze argonu.....	8
<i>Julia BARAŃSKA, Piotr KONOPKA, Katarzyna KORONIAK, Renata JASTRZĄB</i> Badanie właściwości kompleksujących pochodnych porfiryny	10
<i>Małgorzata BOŁT, Aleksandra MERMELA, Kamil HANEK, Patrycja ŻAK</i> Chemoselektywne otrzymywanie tioestrów katalizowane <i>N</i> -heterocyklicznymi karbenami o właściwościach supersterycznych	12
<i>Wojciech CZERWONKO</i> Azotki kobaltu i molibdenu – metody preparatyki	14
<i>Kamila DUBROWSKA, Martyna JURKIEWICZ, Joanna JABŁOŃSKA, Oliwia PASZKIEWICZ, Adrian AUGUSTYNIAK, Robert PEŁECH, Rafał RAKOCZY</i> Wpływ LZO zaadsorbowanych na powierzchni węgla aktywnego na biomasę i żywotność mikroorganizmów	15
<i>Alicja DZIENISZ, Maciej JABŁOŃSKI, Krzysztof LUBKOWSKI, Elwira WRÓBLEWSKA, Mateusz PIZ</i> Zastosowanie metod analizy termicznej w badaniach adsorpcji na zeolicie i węglu aktywnym.	17
<i>Kacper GRZEGORCZYK, Małgorzata BOŁT, Patrycja ŻAK</i> Nowe siarkopochodne silseskwioksanów klatkowych	18
<i>Halina MURASIEWICZ, Mariia HRYB</i> Ocena wpływu stężenia soli na rozmiar i rozkład kropeł w układzie dwufazowym.....	20
<i>Joanna JABŁOŃSKA, Martyna JURKIEWICZ, Kamila DUBROWSKA, Oliwia PASZKIEWICZ, Adrian AUGUSTYNIAK, Iwona PEŁECH, Robert PEŁECH, Rafał RAKOCZY</i> Wpływ komercyjnie dostępnych wielościennych nanorurek węglowych i ich modyfikacji na fizjologię <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	22
<i>Adriana OLEJNICZAK, Marta WOJCIESZAK, Michał NIEMCZAK, Damian K. KACZMAREK</i> Bisamoniowe ciecze jonowe z anionem indolilo-3-maślanowym jako stymulatory wzrostu roślin.....	24
<i>Piotr KONOPKA, Julia BARAŃSKA, Katarzyna KORONIAK-SZEJN, Michał ZABISZAK, Renata JASTRZĄB</i> Synteza i badanie właściwości wybranych porfiryn	26

<i>Karolina KOWALSKA, Marta KUWIK, Joanna PISARSKA, Wojciech A. PISARSKI</i> Synteza i właściwości emisyjne szkielek germanianowych modyfikowanych TiO_2 w funkcji zawartości jonów Pr^{3+} dla technologii optycznych	28
<i>Agata KRAŚKIEWICZ, Agnieszka KOWALCZYK</i> Modyfikacja chemiczna fotoreaktywnych spoiw akrylanowo-styrenowych związkami fosforoorganicznymi	30
<i>Natalia LITWICKA, Emilia IRZMAŃSKA</i> Ocena degradacji chemicznej polimerowych rękawic ochronnych, w tym medycznych podwójnego zastosowania – aspekt praktyczny oraz teoretyczny	32
<i>Magdalena M. LUBOWICZ, Tomasz J. IDZIK, Jacek G. SOŚNICKI</i> Badania nad syntezą i przegrupowaniem nowych jodobenzomorfanonów	34
<i>Kleopatra MAJEWSKA, Anna STORY</i> Wpływ typu i częstości obrotów mieszadła na rozmiar strefy intensywnego mieszania generowanej podczas przepływu mikrożeli	36
<i>Michał NIEMCZAK, Witold STACHOWIAK, Adriana OLEJNICZAK, Damian Krystian KACZMAREK, Tomasz RZEMIENIECKI, Tomasz KLEJDYSZ</i> „Słodkie ciecze jonowe” z kationem alkilodimetyloglicyny i anionem acesulfamu jako substancje hamujące żerowanie owadów magazynowych.....	38
<i>Adriana OLEJNICZAK, Witold STACHOWIAK, Tomasz RZEMIENIECKI, Damian Krystian KACZMAREK, Michał NIEMCZAK</i> Synteza i charakterystyka nowych estrokwatów betainy glicynowej	40
<i>Oliwia PASZKIEWICZ, Marian KORDAS, Rafał RAKOCZY, Agata MARKOWSKA-SZCZUPAK</i> Ocena przydatności komercyjnie dostępnych fotokatalizatorów tytanowych do fotokatalitycznej dezynfekcji wody wspomaganej wirującym polem magnetycznym	42
<i>Karolina PIETRUSEWICZ</i> Projektowanie elektrokatalizatora do rozkładu wody na wodór i tlen opartego na fosforku niklu Ni_{12}P_5 i karbonizowanych włóknach celulozowych	44
<i>Natalia PODOLAK, Ewa JANUS</i> Modyfikacja ibuprofenu pochodnymi glicyny w celu zwiększenia rozpuszczalności w wodzie substancji aktywnej	46
<i>Marta PROCHOWSKA, Ewelina KUSIAK-NEJMAN, Joanna KAPICA-KOZAR, Ewa EKIERT, Iwona PEŁECH, Antoni W. MORAWSKI, Urszula NARKIEWICZ</i> Otrzymywanie sfer węglowych modyfikowanych aminosilanami oraz ich zastosowanie w procesie usuwania CO_2	48

<i>Tomasz RZEMIENIECKI, Witold STACHOWIAK, Damian Krystian KACZMAREK, Adriana OLEJNICZAK, Michał NIEMCZAK</i>	
Udoskonalanie efektywności procesu otrzymywania przyjaznych dla środowiska surfaktantów kationowych pochodzących od betainy glicynowej.....	50
<i>Julia SERAFIN, Oliwia TOMALA, Łukasz KUCHARSKI, Adam KLIMOWICZ</i>	
Ocena właściwości antyoksydacyjnych ekstraktów alkoholowych żmijowca zwyczajnego	52
<i>Klaudia SNOPEK</i>	
Zastosowanie celulozy bakteryjnej jako substancji pomocniczej do doustnego systemu dostarczania leków.....	54
<i>Weronika SROKA, Adam KLIMOWICZ</i>	
Aktywność antyoksydacyjna ekstraktów z owoców i liści dwóch odmian pomidorów	55
<i>Witold STACHOWIAK, Adriana OLEJNICZAK, Aleksandra NOWACKA, Michał NIEMCZAK</i>	
Synteza i analiza ekotoksyczności czwartorzędowych soli amoniowych otrzymanych z witaminy B ₃ – porównanie wyników obliczonych z użyciem modeli QSAR z wynikami eksperymentalnymi	57
<i>Julia SZYMAŃSKA, Michał RACHWAŁSKI, Adam Marek PIECZONKA</i>	
Chiralne fosforoorganiczne pochodne azirydyn jako katalizatory w asymetrycznej [3+2]-cykloaddycji	59
<i>Krzysztof LUBKOWSKI, Elwira WRÓBLEWSKA, Andrzej ŚCIAŻKO</i>	
Wpływ materiałów organicznych na proces wytwarzania i właściwości granulowanych nawozów wieloskładnikowych.....	61
<i>Eliza ŚWIĘTCZAK, Adam Marek PIECZONKA</i>	
Synteza pochodnych N-acylopirazoli oraz badanie ich właściwości filmotwórczych.....	62
<i>Patrycja TKACZYK, Adam Marek PIECZONKA</i>	
Synteza związków biologicznie aktywnych z wykorzystaniem chiralnych pochodnych azirydyn	64
<i>Mateusz WEISBRODT, Agnieszka KOWALCZYK</i>	
Otrzymywanie samosieciujących filmów klejowych z terminalnymi grupami silanowymi na drodze fotoindukowanej telomeryzacji	66
<i>Marta WOJCIESZAK, Anna SYGUDA, Patrycja PRZYBYŁ, Katarzyna MATERNA</i>	
Ocena aktywności powierzchniowej piperydyniowych cieczy jonowych o potencjalnym zastosowaniu jako środki zwalczające chwasty	68
<i>Piotr WOŹNIAK, Marek GRYTA</i>	
Identyfikacja rodzaju bakterii rozwijających się w ściekach z mycia samochodów	70

Reaktywność tlenku ceru(IV) wobec tlenku molibdenu(VI) w atmosferze argonu

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Reaktywność tlenku ceru(IV) wobec tlenku molibdenu(VI) nie była przedmiotem intensywnych badań. Wiadomości na temat faz tworzących się w układzie $\text{CeO}_2\text{--MoO}_3$ pochodzą głównie z literatury lat 70. i 80. XX w. Tlenek ceru(IV) oraz tlenek molibdenu(VI) zostały bardzo dobrze poznane. Dzięki swoim właściwościom katalitycznym zarówno tlenek ceru(IV), jak i tlenek molibdenu(VI) znalazły zastosowanie jako katalizatory w wielu procesach, takich jak utlenianie tlenku węgla(II) do tlenku węgla(IV) [1] lub odwodornienie alkanów [2]. Można zatem przypuszczać, że związki oraz fazy tworzące się pomiędzy tytułowymi tlenkami będą mieć podobne lub lepsze właściwości.

W dostępnej literaturze znaleziono informacje na temat molibdenianów(VI) ceru(IV) o wzorach: $\text{Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ oraz CeMo_2O_8 , tworzących się w wyniku reakcji tlenków CeO_2 z MoO_3 [3]. Znany jest również diagram fazowy układu $\text{CeO}_2\text{--MoO}_3$ do temperatury 950°C [3]. Wydało się zatem ciekawe sprawdzenie, jakie związki i/lub fazy tworzą się w wyniku reakcji tlenku ceru(IV) z tlenkiem molibdenu(VI) w atmosferze argonu.

W badaniach zastosowano głównie dwie metody badawcze: proszkową dyfrakcję rentgenowską (XRD) oraz różnicową analizę termiczną połączoną z analizą termogravimetryczną (DTA-TG).

Badanie reaktywności rozpoczęto od przygotowania 10 próbek o różnych składach molowych. Zawartość tlenku ceru(IV) w mieszaninach wynosiła: 90,00, 80,00, 60,00, 50,00, 40,00, 37,00, 33,33, 30,00, 20,00 oraz 10,00% mol. (tabela 1). Dwie próbki swoim składem odpowiadały znanym z literatury molibdenianom(VI) ceru(IV). Próbka oznaczona numerem 5 składem molowym odpowiadała molibdenianowi(VI) o wzorze $\text{Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{13}$, a próbka oznaczona jako 7 – CeMo_2O_8 . Na podstawie krzywych DTA-TG wybranych próbek ustalane były temperatury ogrzewania każdego z etapów syntezy. Tygle wraz z próbkami były umieszczane w szczelnie zamkniętym piecu rurowym, w którym przepuszczano argon przez ok. 2 h, a następnie podnoszono zadaną temperaturę. Sumarycznie każda z próbek była ogrzewana w następujących etapach: 500°C , 550°C oraz $2 \times 600^\circ\text{C}$. W tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy XRD po ostatnim etapie syntezy.

Po pierwszym etapie na dyfraktogramach próbek zarejestrowano linie charakterystyczne dla tlenku ceru(IV) oraz tlenku molibdenu(VI). Linie charakterystyczne dla innych związków oraz faz zaczęły być rejestrowane po drugim etapie ogrzewania, co oznacza, że CeO_2 i MoO_3 zaczynają ze sobą reagować dopiero w temperaturze 550°C .

* Adres do korespondencji: Barbara Ambroziak, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: basia.ambroziak@live.com.

Tabela 1. Zawartość CeO₂ w mieszaninach wyjściowych oraz wyniki analizy XRD po IV etapie ogrzewania

Numer próbki	1	2	3	4	5
Zawartość CeO ₂ w mieszaninie [% mol.]	90,00	80,00	60,00	50,00	40,00
Zidentyfikowane fazy	CeO ₂ , MoO ₃ , Ce ₂ Mo ₃ O ₁₂	CeO ₂ , Ce ₈ Mo ₁₂ O ₄₉	CeO ₂ , MoO ₃ , Ce ₂ Mo ₄ O ₁₅ , Ce ₈ Mo ₁₂ O ₄₉ , NL	CeO ₂ , MoO ₃ , Ce ₅ Mo ₈ O ₃₂ , Ce ₈ Mo ₁₂ O ₄₉ , NL	CeO ₂ , MoO ₃ , Ce ₂ Mo ₄ O ₁₅ , NL
Numer próbki	6	7	8	9	10
Zawartość CeO ₂ w mieszaninie [% mol.]	37,00	33,33	30,00	20,00	10,00
Zidentyfikowane fazy	CeO ₂ , MoO ₃ , Ce ₂ Mo ₄ O ₁₅ , Ce ₈ Mo ₁₂ O ₄₉ , NL	CeO ₂ , MoO ₃ , Ce ₂ Mo ₄ O ₁₅ , Ce ₈ Mo ₁₂ O ₄₉ , NL	CeO ₂ , MoO ₃ , Ce ₂ Mo ₄ O ₁₅ , Ce ₈ Mo ₁₂ O ₄₉ , NL	CeO ₂ , MoO ₃ , Ce ₂ Mo ₄ O ₁₅ , NL	CeO ₂ , MoO ₃ , Ce ₂ Mo ₄ O ₁₅ , NL

NL – niezidentyfikowane linie.

Na dyfraktogramach próbek po kolejnych etapach zostały zarejestrowane linie charakterystyczne dla molibdenianów(VI) ceru(III) o wzorach: Ce₂Mo₄O₁₅ i Ce₂Mo₃O₁₂ oraz dla molibdenianu(VI) ceru o wzorze Ce₈Mo₁₂O₄₉, który w swojej budowie mają atomy ceru o mieszanej walencyjności. Obecność w próbkach molibdenianów(VI) jonów Ce³⁺ jest prawdopodobnie wynikiem uwalniania tlenu z cząsteczki tlenku ceru(IV) w podwyższonej temperaturze, co powoduje powstanie niestechiometrycznego tlenku CeO_{2-x} [4]. Po drugim etapie syntezy na dyfraktogramach próbek zostały zarejestrowane linie, których nie można przypisać do żadnego ze znanych z literatury molibdenianów ceru. Intensywność tych linii zwiększa się wraz z kolejnymi etapami ogrzewania. Linie pochodzące od niezidentyfikowanej fazy są najintensywniejszymi liniami zarejestrowanymi na dyfraktogramie próbki nr 7. Na żadnym z dyfraktogramów nie zostały zarejestrowane linie charakterystyczne dla molibdenianów(VI) ceru(IV). Ubytki masy po każdym z etapów nie przekraczały 0,3% wag.

Badania wymagają kontynuacji w celu określenia, jakie ostatecznie związki i/lub fazy tworzą się w wyniku reakcji CeO₂ z MoO₃ w atmosferze argonu.

LITERATURA

- [1] Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials. Chem. Rev. 2016, 116, 10, 5987–6041.
- [2] Agaskar P.A., Grasselli R.K., Michaels J.N., Reischman P.T., Stern D.L., Tsikoyiannis J. Catalytic dehydrogenation of alkanes to alkenes with simultaneous combustion of hydrogen. United States Patent, 1996, Patent Number: 5527979
- [3] Ustinov O.A., Novoselov G.P., Andrianov M.A., Chebotarev N.T. System MoO₃-CeO₂. Russ. J. Inorg. Chem. 1970, 15, 1318.
- [4] Mogensen M., Sammes N.M., Tompsett G.A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. Solid State Ion. 2000, 129, 63–94.

Badanie właściwości kompleksujących pochodnych porfiryny

¹ Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Koordynacyjnej

W syntezie i zastosowaniu porfiryn nastąpił ogromny zwrot w kierunku badań nad systemami opartymi na kompleksowaniu porfiryn. Porfiryny znalazły zastosowanie w takich dziedzinach, jak: medycyna, przemysł, botanika, kataliza. Wraz z rozwojem medycyny związki te stały się obiecującym narzędziem obrazowania do celów monitorowania diagnostycznego i terapeutycznego [1]. Ze względu na niską cytotoksyczność przy braku światła, regulowane właściwości fotofizyczne takie jak długość fali absorpcji i emisji, powierzchnią derywatyzację i doskonale wykrywanie komórek nowotworowych – porfiryny są wykorzystywane w obrazowaniu fotoakustycznym (PAI), rezonansie magnetycznym (MRI), radiografii rentgenowskiej oraz obrazowaniu fotoakustycznym i fluorescencyjnym. Struktura porfiryny składa się z czterech jednostek pirolu, które są połączone mostkami metynowymi. Dlatego obecność grup NH umożliwia wiązanie anionów poprzez wiązania wodorowe, a obecność atomów azotu w strukturze rdzenia porfiryny dodatkowo umożliwia selektywne chelatowanie jonów metali oraz sprzęganie polimerów i liposomów [2].

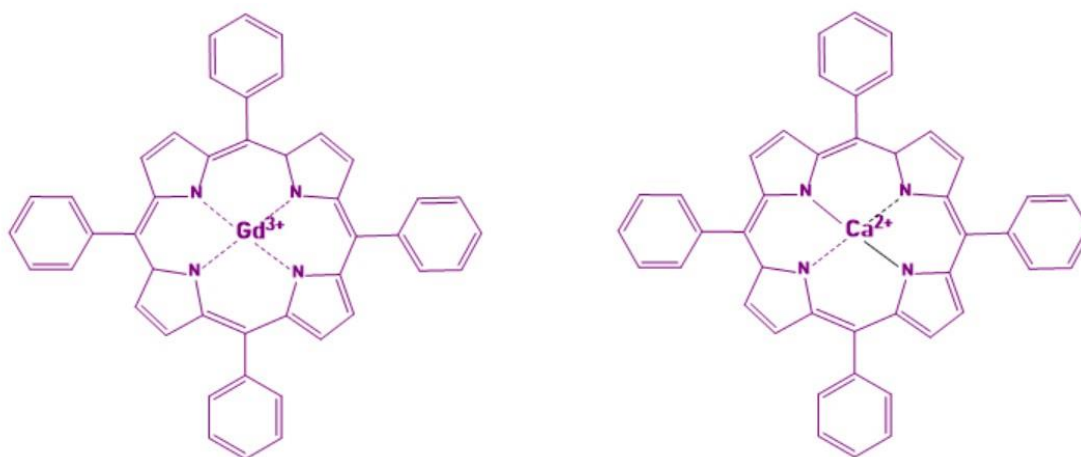
Porfiryny mają charakterystyczne właściwości fotofizyczne i są bardzo stabilne w szerokim zakresie absorpcji, od obszaru ultrafioletu (UV) do obszaru bliskiej podczerwieni (NIR). Ich wzbudzenie powoduje ruch elektronów do stanu wzbudzonego, po którym następuje fluorescencja, fosforescencja lub przejście międzysystemowe do wzbudzonego stanu trypletowego.

Najczęściej stosowanymi środkami kontrastowymi są kompleksy z metalami, które mają duży moment magnetyczny, np. z gadolinem. Środki kontrastujące z paramagnetykami, używane w diagnostyce MIR, służą do badań naczyń krwionośnych, rdzenia kręgosłupa, jak i do wykrywania nieprawidłowości struktury mózgu [3]. Natomiast jony wapnia pełnią rolę budulcową i motoryczną organizmu, jak również biorą udział w regulowaniu gospodarki hormonalnej i nerwowej [4].

Włączenie jonów metali do pierścienia makrocyklu poprawia właściwości wolnej zasady porfiryny (tj. lepsza skuteczność fototerapeutyczna, dostarczanie środka kontrastowego do MRI i ulepszone obrazowanie ramanowskie), co nie zostałoby zaobserwowane w przypadku samej porfiryny [5]. Ponadto rozwój zastosowań metaloporfiryn wskazuje, że mają one duży potencjał teranostyczny [6].

W wyniku syntezy do pierścienia porfirynowego wprowadzono jony gadolinu i wapnia (rys. 1). Związek kompleksowy porfiryny z jonami gadolinu ma szczególne zastosowanie w metodzie diagnostycznej – magnetycznego rezonansu jądrowego. Została przeprowadzona analiza spektroskopowa porfiryny i jej związków kompleksowych, określono skład kompleksów oraz budowę wewnętrznej sfery koordynacyjnej.

* Adres do korespondencji: Julia Barańska, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska, e-mail: julbar9@st.amu.edu.pl.



Rys. 1. Struktury związków kompleksowych porfiryryny z jonem gadolinu(III) (po lewej) i z jonem wapnia (po prawej)

Badania zostały wykonane w ramach grantu Study@research nr 79, finansowanego przez Program Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza.

LITERATURA

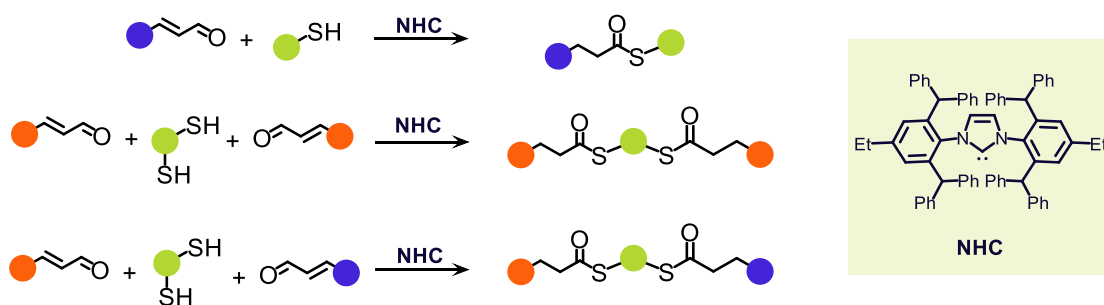
- [1] Tsolekile N., Nelana S., Oluwafemi O.S. Porphyrin as diagnostic and therapeutic agent. *Molecules* 2019, 24, 2669.
- [2] Gouterman M., Hanson L.K., Khali G.E., Bucher J.W., Ruhbocka K., Dolphin D. Porphyrins. XXXI. Chemical properties and electronic spectra of d^0 transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 3142–3149.
- [3] Fakayode O.J., Tsolekile N., Songca S.P., Oluwafemi O.S. Applications of functionalized nano-materials in photodynamic therapy. *Biophys. Rev.* 2018, 10, 49–67.
- [4] Nyström N.N., Liu H., Martinez F.M., Zhang X.-A., Scholl T.J., Ronald J.A. Gadolinium-free magnetic resonance imaging of the liver via an Oatp1-targeted manganese(III) porphyrin. *J. Med. Chem.* 2022, 65, 14, 9846–9857
- [5] Yang X., Palasuberniam P., Kraus D., Chen B. Aminolevulinic acid-based tumor detection and therapy: molecular mechanisms and strategies for enhancement. *Int. J. Mol. Sci.* 2015, 16, 25865–25880.
- [6] Ni Y., Marchal G., Herijgers P., Flameng W., Petré C., Ebert W., Hilger C. S., Pfefferer D., Semmler W., Baert A. L., Paramagnetic metalloporphyrins: from enhancers of malignant tumors to markers of myocardial infarcts. *Acad. Radiol.* 1996, 3, Suppl 2, 395–397.

Chemoselektywne otrzymywanie tioestrów katalizowane N-heterocyklicznymi karbenami o właściwościach supersterycznych

¹ Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej

Związki siarkoorganiczne mają duże znaczenie zarówno w układach biologicznych, jak i syntezie organicznej, stąd znajdują wiele zastosowań w medycynie, farmacji, chemii materiałowej i przemyśle. Jedną z najważniejszych grup zawierających siarkę są tioestry, które ze względu na wysoką reaktywność mogą służyć jako przydatne reagenty organiczne i elementy budulcowe w wielu procesach [1, 2]. W ostatnim czasie wiele uwagi poświęcono również materiałom polimerowym zawierającym w strukturze grupę tioestrów, które znacząco wpływają na ich właściwości termiczne [3, 4].

Tioestry można otrzymać w reakcji substytucji nukleofilowej kwasów karboksylowych, chlorków kwasowych lub bezwodników [5]. Poza tym opracowano szereg metod syntezy wykorzystujących aldehydy jako substraty. Reakcje te wymagają jednak obecności katalizatorów opartych na metalach przejściowych [6]. Tioestry można również z powodzeniem otrzymywać na drodze organokatalitycznej, m.in. w obecności N-heterocyklicznych karbenów (NHC). Opisane do tej pory w literaturze metody oparte na NHC nadal mają szereg wad, takich jak konieczność stosowania wysokiej temperatury, długi czas reakcji i konieczność użycia utleniacza [7]. Co więcej, znane przykłady reakcji aldehydów α,β -nienasyconych z tiolami katalizowane NHC prowadzą najczęściej do addycji sulfa-Michaela, a nie do tioestrów [8].

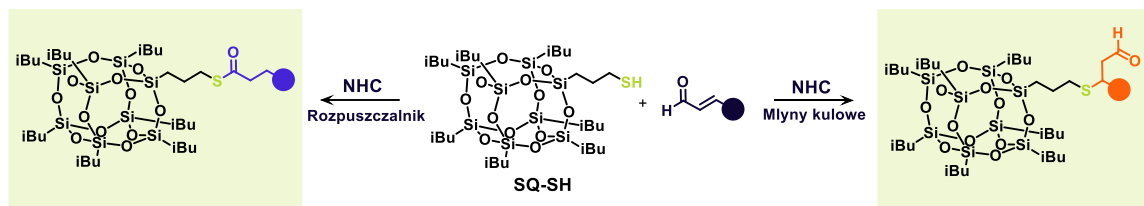


Rys. 1. Otrzymywanie tioestrów z α,β -nienasyconych aldehydów z tiolami katalizowane N-heterocyklicznym karbenem o właściwościach supersterycznych oraz zastosowanie metody do syntezy symetrycznych i niesymetrycznych bis(tioestrów)

Przedstawiona zostanie nowa metoda syntezy tioestrów oparta na reakcji α,β -nienasyconych aldehydów z tiolami w obecności prekursora N-heterocyklicznego liganda karbenowego (NHC) o właściwościach supersterycznych [9]. Opracowana metoda charakteryzuje się całkowitą ekonomią atomową, a jednocześnie może być prowadzona w łagodnych warunkach (aceton jako rozpuszczalnik, temperatura pokojowa), bez użycia metalu, utleniacza lub innych

* Adres do korespondencji: Patrycja Żak, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska, e-mail: pkw@amu.edu.pl.

dodatków. W trakcie prezentacji zostanie również przedstawione wykorzystanie opracowanej metody do syntezy zarówno symetrycznych, jak i niesymetrycznych bis(tioestrów), których synteza jest szczególnie wymagająca [10].



Rys. 2. Zastosowanie opracowanej metody organokatalitycznej do syntezy nowej klasy siarkoorganicznych pochodnych silseskwiksianów klatkowych

Pokazana zostanie również możliwość zastosowania metody opartej na organokatalizatorze NHC w syntezie nowej klasy siarkoorganicznych pochodnych poliedrycznych silseskwiksianów klatkowych (SQ) oraz wpływ prowadzenia badanej reakcji w warunkach bezrozpuszczalnikowych w młynach kulowych. Zastosowane podejście pozwoliło na zmianę kierunku i chemoselektywności reakcji w porównaniu z reakcjami prowadzonymi w roztworze.

Badania zostały wykonane w ramach grantu „Diamantowy Grant” nr DI2017 002647 finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki oraz w ramach projektu SONATA nr UMO-2016/23/B/ST5/00417 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

LITERATURA

- [1] Chauhan P., Mahajan S., Enders D. Organocatalytic carbon–sulfur bond-forming reactions. *Chem. Rev.* 2014, 114, 8807–8864.
- [2] Hirschbeck V., Gehrtz P.H., Fleischer I. Metal-catalyzed synthesis and use of thioesters: recent developments. *Chem. Eur. J.* 2018, 24, 7092–7107.
- [3] Mutlu H., Ceper E.B., Li X., Yang J., Dong W., Ozmen M.M. Theato P. Sulfur chemistry in polymer and materials science. *Macromol. Rapid Commun.* 2019, 40, 1800650.
- [4] Aksakal S., Aksakal R., Becer C.R. Thioester functional polymers. *Polym. Chem.* 2018, 9, 4507–4516.
- [5] Kazemi M., Shiri L. Thioesters synthesis: recent adventures in the esterification of thiols. *J. Sulphur Chem.* 2015, 36, 613–623.
- [6] Huang Y.-T., Lu S.-Y., Yi C.-L., Lee C.-F. Iron-catalyzed synthesis of thioesters from thiols and aldehydes in water. *J. Org. Chem.* 2014, 79, 4561–4568.
- [7] Uno T., Inokuma T., Takemoto Y. NHC-catalyzed thioesterification of aldehydes by external redox activation. *Chem. Commun.* 2012, 48, 1901.
- [8] Cong Z.-S., Li Y.-G., Du G.-F., Gu C.-Z., Dai B., He L. N-Heterocyclic carbene-catalyzed sulfa-Michael addition of enals. *Chem. Commun.* 2017, 53, 13129–13132.
- [9] Bołt M., Hanek K., Żak P. Metal-free thioesterification of α,β -unsaturated aldehydes with thiols. *Org. Chem. Front.*, 2022, 9, 4846–4853.
- [10] Bołt M., Mermela A., Hanek K., Żak P. Metal-free synthesis of unsymmetric bis(thioesters). *Chem. Commun.* 2023, 59, 956–959.

Azotki kobaltu i molibdenu – metody preparatyki

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Azotki kobaltu i molibdenu o wzorze ogólnym $\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{N}$ są grupą materiałów, których właściwości można projektować już na etapie syntezy ich prekursorów. Znajdują zastosowanie głównie jako katalizatory syntezy amoniaku [1] oraz w elektrokatalitycznym rozkładzie wody [2].

Zbadano wpływ parametrów prowadzenia procesu hydrotermalnego strącania molibdenianu kobaltu, będącego prekursorem azotków $\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{N}$, wykorzystując metodę double-jet. Metoda double-jet umożliwia dokładne zarządzanie podażą reagentów do układu reakcyjnego z kontrolowaną szybkością, co pozwala ściśle regulować przebieg procesu wytrącania osadu. Określono wpływ dodatku surfaktantów, związków kompleksujących, pH, temperatury roztworów oraz czasu prowadzenia procesu na skład i strukturę otrzymanych prekursorów. Dla wybranych prekursorów prowadzono następnie proces ich azotowania w atmosferze amoniaku. Wykorzystując komorę reakcyjną dyfraktometru rentgenowskiego, analizowano zmiany struktury krystalicznej zachodzące podczas procesu azotowania dla procesów prowadzonych w różnych temperaturach oraz w zmiennej atmosferze azotującej. Określono wpływ szybkości zmiany temperatury oraz zmiany składu atmosfery gazowej na skład fazowy produktów procesu.

Z analizy literatury przedmiotu wynikało, że w trakcie syntezy azotków kobaltu i molibdenu otrzymywane są mieszaniny faz $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ oraz $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ o ich zmiennym stosunku w zależności od parametrów procesu strącania prekursora oraz jego azotowania. W prezentowanych badaniach udało się otrzymać azotek kobaltu i molibdenu w postaci czystej fazy $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ bez zanieczyszczeń fazą $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$.

Badania zostały wykonane w ramach projektu Preludium Bis 1, 2019/35/O/ST5/02500, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Staż naukowy został sfinansowany przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej.

LITERATURA

- [1] Gurram V.R., Enumula S.S., Chada R.R., Koppadi K.S., Burri D.R., Kamaraju S.R. Synthesis and industrial catalytic applications of binary and ternary molybdenum nitrides: a review. *Catal. Surv. Asia* 2018, 22, 166–180.
- [2] Qi J., Zhang W., Cao R. Porous materials as highly efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Chem. Cat. Chem.* 2018, 10, 1206–1220.

* Adres do korespondencji: Wojciech Czerwonko, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: cw18135@zut.edu.pl.

Wpływ LZO zaadsorbowanych na powierzchni węgla aktywnego na biomasę i żywotność mikroorganizmów

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej

² Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych

³ Technische Universität Berlin, Chair of Construction Chemistry

⁴ Uniwersytet Szczeciński, Instytut Biologii

Lotne związki organiczne (LZO) są wytwarzane przez wiele gałęzi przemysłu, w tym przez przemysł chemiczny i farmaceutyczny. Związki te nawet w małych stężeniach mogą być toksyczne dla organizmów [1]. Z tego względu popularnym kierunkiem badań jest usuwanie LZO przez adsorpcję. Najczęściej adsorpcji poddaje się jeden składnik, jednak w warunkach przemysłowych zazwyczaj uwalniane są mieszaniny LZO [2, 3]. Dlatego zasadne jest zgłębianie badań na ten temat [4, 5]. Węgiel aktywny jako adsorbent może być kilkakrotnie regenerowany i ponownie wykorzystywany w procesie adsorpcji. Do tej pory nie zbadano oddziaływania węgla aktywnego z zaadsorbowanymi na jego powierzchni lotnymi związkami organicznymi na żywotność mikroorganizmów.

Celem pracy było zbadanie wpływu modyfikowanego węgla aktywnego po adsorpcji LZO (acetonu i octanu etylu) na gęstość optyczną i żywotność mikroorganizmów modelowych *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* oraz *Candida albicans*.

W badaniach wykorzystano szczepy *S. aureus* ATCC 33591, *E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* PA01 oraz *C. albicans* ATCC 10231. Modyfikowany kwasem jabłkowym i prażony w 500°C węgiel aktywny przed adsorpcją i po adsorpcji został otrzymany w pracy [4]. Modyfikowany węgiel aktywny przed adsorpcją został wykorzystany jako próbka do testów porównawczych. W celu określenia oddziaływania węgla aktywnego na mikroorganizmy wykorzystano test 24-godzinnej toksyczności chronicznej. W tym celu wykonano podwójne rozcieńczenia węgla aktywnego zawieszonego w wodzie (uzyskano stężenia od 1000,0 µg/mL do 62,5 µg/mL), następnie dodano inokulum poszczególnych mikroorganizmów (w stosunku 1:100) w dwukrotnie stężonym medium TSB (bulion tryptonowo-sojowy). Po 24-godzinnym teście toksyczności zbadano aktywność metaboliczną mikroorganizmów za pomocą resazury. Test żywotności przeprowadzono przez dodanie 10-procentowego (v/v) roztworu resazury do hodowli.

Statystycznie istotne różnice w porównaniu z kontrolą wykazano dla najwyższego stężenia węgla aktywnego po adsorpcji LZO w przypadku *E. coli* oraz *C. albicans*. Natomiast w przypadku aktywności metabolicznej istotne statystycznie różnice obserwowano jedynie dla *C. albicans* dla stężenia 1000 µg/mL węgla aktywnego po adsorpcji.

* Adres do korespondencji: Kamila Dubrowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: kamila.dubrowska@zut.edu.pl.

Modyfikowany węgiel aktywny po adsorpcji acetonu i octanu etylu wykazuje zróżnicowane oddziaływanie z różnymi mikroorganizmami. Adsorpcja LZO na powierzchni węgla aktywnego może zwiększać jego toksyczność w przypadku *E. coli* oraz *C. albicans*.

Badania zostały wykonane w ramach działalności naukowej Doktoranckiego Koła Naukowego „Zielona Chemia”.

LITERATURA

- [1] Li A.J., Pal V.K., Kannan K. A review of environmental occurrence, toxicity, biotransformation and biomonitoring of volatile organic compounds. *Environ. Chem. Ecotoxicol.* 2021, 3, 91–116.
- [2] Dobre T., Paîrvulescu O.C., Iavorschi G., Stroescu M., Stoica A. Volatile organic compounds removal from gas streams by adsorption onto activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 3622–3628.
- [3] He C., Cheng J., Zhang X., Douthwaite M., Pattison S., Hao Z. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review based on pollutant sorts and sources. *Chem. Rev.* 2019, 119, 4471–4568.
- [4] Jurkiewicz M., Musik M., Pelech R. Competitive adsorption of a binary VOC mixture from the gas phase onto activated carbon modified with malic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61, 11947–11952.
- [5] Jurkiewicz M., Musik M., Pelech R. Adsorption of a four-component mixture of volatile organic compound vapors on modified activated carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023, 62, 3716–3723.

Zastosowanie metod analizy termicznej w badaniach adsorpcji na zeolicie i węgla aktywnym

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej

² Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Analiza termiczna stanowi zespół metod obejmujących badania zmian, jakim podlegają substancje badane wraz ze zmianą temperatury pomiaru. Niektóre z metod umożliwiają wyznaczenie parametrów termodynamicznych i kinetycznych zachodzących reakcji bądź procesów i mechanizmów reakcji.

Do badań adsorpcji zastosowano metodę termogravimetryczną TG oraz różnicową kalorymetrię skaningową DSC. W badaniach wykorzystano zeolit o nazwie handlowej HiSiv 3000 oraz węgiel aktywny N3. Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur od 20 do 600°C dla adsorbentu zeolitowego oraz od 20 do 400°C w przypadku węgla aktywnego.

Na podstawie pomiarów metodą TG oraz DSC obu czystych sorbentów (zeolitu i węgla aktywnego) stwierdzono w początkowym zakresie zmian temperatury szybki ubytek masy oraz efekt egzotermiczny procesu. Zaobserwowane zmiany wskazują najprawdopodobniej na uwalnianie wody z powierzchni sorbentów. Potwierdzeniem tego są badania termiczne sorbentów z zaadsorbowaną wodą, w których stwierdzono podobny efekt.

Badania termiczne przeprowadzono również dla sorbentów z zaadsorbowanym izopropanolem. Krzywe TG i DSC uzyskane w tym przypadku różnią się istotnie od analogicznych krzywych otrzymanych dla sorbentów z zaadsorbowaną wodą. Można zaobserwować znacznie wolniejszą desorpcję izopropanolu, która zachodzi w znacznie szerszym zakresie temperatur. Z krzywej DSC można wywnioskować, że proces zachodzi dwuetapowo. W pierwszym etapie uwalniany jest izopropanol zaadsorbowany w wyniku kondensacji kapilarnej, a w dalszej kolejności izopropanol zaadsorbowany w monowarstwie na powierzchni sorbentu.

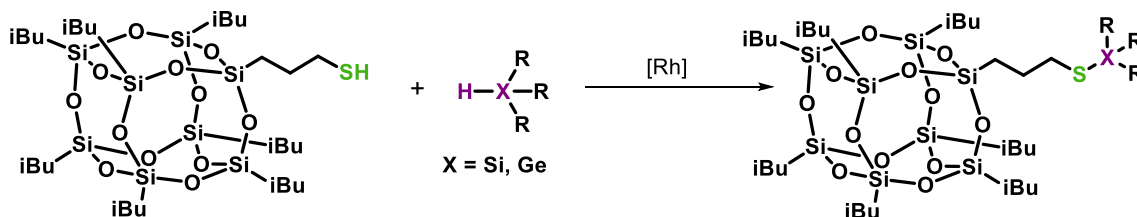
* Adres do korespondencji: Alicja Dzienisz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: alicja.soltys@zut.edu.pl.

Nowe siarkopochodne silseskwioksanów klatkowych

¹ Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej

Poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany (SQ) to hybrydowe związki organiczno-nieorganiczne zbudowane z krzemo-tlenowego szkieletu i przyłączonych do niego grup organicznych [1]. Ze względu na swoje bardzo dobre właściwości termiczne i mechaniczne, a także szerokie możliwości ich funkcjonalizacji pochodne silseskwioksanów znajdują szerokie zastosowanie m.in. jako materiały luminescencyjne, fotoaktywne polimery czy materiały biomedyczne [2–5]. W ostatnim czasie materiały krzemoorganiczne zawierające atomy siarki zyskują na znaczeniu ze względu na swoją zwiększoną stabilność termiczną [6]. Warte uwagi jest również fakt, że związki mające wiązania S-X znajdują zastosowanie w chemii bioorganicznej i lekach, np. występują w cząsteczkach aktywnie blokujących replikację wirusa SARS-CoV-2 [7]. Z uwagi na powyższe wskazane jest poszukiwanie nowych siarkopochodnych POSS mających potencjalne znaczenie aplikacyjne.

W komunikacie przedstawiona zostanie synteza nowej klasy silseskwioksanów zawierających wiązanie S-X (X = Si, Ge) (rys. 1).



Rys. 1. Schemat funkcjonalizacji merkaptopropylosilseskwioksanu (SQ-SH)

Udowodniono, że opracowany protokół pozwala na wysokowydajne i w pełni chemoselektywne otrzymanie serii nowych materiałów o dużym potencjale aplikacyjnym. Wybrane produkty zostały wyizolowane i scharakteryzowane za pomocą ogólnie dostępnych metod identyfikacji związków chemicznych. Dodatkowo uzyskane materiały poddane zostały badaniom mającym na celu określenie ich odporności termicznej.

Badania zostały wykonane w ramach projektu badawczego nr 075/39/ID-UB/0006, realizowanego w konkursie IDUB nr 075 ADVANCEDBestStudentGRANT, finansowanego przez Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

LITERATURA

- [1] Cordes D.B., Lickiss P.D., Rataboul F. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes. *Chem. Rev.* 2010, 110, 2081–2173.
- [2] Dudziec B., Żak P., Marciniak B. Synthetic routes to silsesquioxane-based systems as photoactive materials and their precursors. *Polymers* 2019, 11, 504.

* Adres do korespondencji: Patrycja Żak, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska, e-mail: pkw@amu.edu.pl.

- [3] Zhang Z., Zhang P., Wang Y., Zhang W. Recent advances in organic–inorganic well-defined hybrid polymers using controlled living radical polymerization techniques. *Polym. Chem.* 2016, 7, 3950–3976.
- [4] John Ł. Selected developments and medical applications of organic–inorganic hybrid biomaterials based on functionalized spherosilicates. *Mater. Sci. Eng. C.* 2018, 88, 172–181.
- [5] Olivero F., Renò F., Carniato F., Rizzi M., Cannas M., Marchese L. A novel luminescent bifunctional POSS as a molecular platform for biomedical applications. *Dalton Trans.* 2012, 41, 7467–7473.
- [6] Romero N., Parker Jr. W., Swager T. Functional, redox-responsive poly(phenylene sulfide)-based gels. *Macromolecules* 2019, 52, 8256–8265.
- [7] Jin Z., Du X., Xu Y., Deng Y., Liu M., Zhao Y. Zhang B., Li X., Zhang L., Peng C., Duan Y., Yu J., Wang L., Yang K., Liu F., Jiang R., Yang X., You T., Liu X., Yang X., Bai F., Liu H., Liu X., Guddat L.W., Xu W., Xiao G., Qin C., Shi Z., Jiang H., Rao Z., Yang H. Structure of M^{pro} from SARS-CoV-2 and discovery of its inhibitors. *Nature* 2020, 582, 289.

Ocena wpływu stężenia soli na rozmiar i rozkład kropeł w układzie dwufazowym

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej

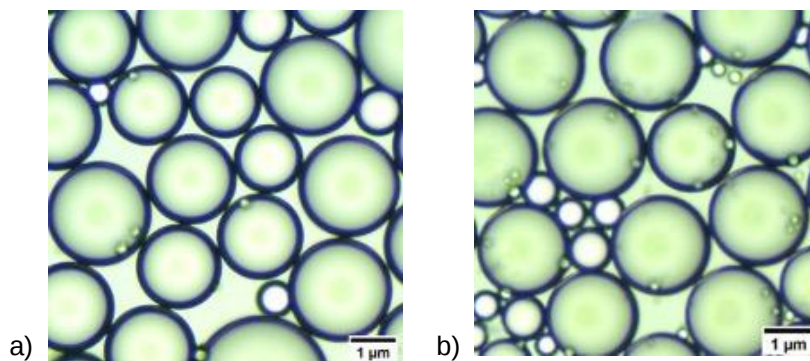
Emulsje, w tym układy rozproszone, mają fundamentalne znaczenie w wielu gałęziach przemysłu – przetwórstwie spożywczym, przemyśle naftowym i detergentów oraz produktów stosowanych codziennie: żywności, farmaceutyków lub kosmetyków [1]. Wyróżniamy zasadniczo trzy rodzaje emulsji: wodę w oleju (W/O), olej w wodzie (O/W) i złożone emulsje, takie jak woda w oleju w wodzie (W/O/W) [2]. Emulsje typu olej w wodzie (O/W) są stosowane w operacjach przemysłowych z udziałem dwóch niemieszających się płynów i środków emulgujących, które umożliwiają tworzenie i stabilizację emulsji. Jednym z istotnych parametrów opisujących emulsję jest rozkład wielkości kropeł. Parametr ten wpływa na właściwości emulsji w takich aspektach, jak: szybkość degradacji, długotrwała stabilność, odporność na kremowanie [3], tekstura i wygląd optyczny [3], lepkość, wydajność fizjologiczna [3] i reaktywność chemiczna, jak np. w kinetyce reakcji polimeryzacji [3] lub w reakcjach katalizowanych lipazą, gdzie obszar międzyfazowy pomiędzy fazą olejową a wodną ma silny wpływ [4]. Jednym wspólnym sposobem scharakteryzowania rozkładu wielkości kropeł jest stosowanie parametrów opisujących taki system, do których zaliczamy średni rozmiar kropli [5], średnicę Sautera, d_{32} i średnicę o największej stabilnej wielkości kropli [5]. Chociaż są to wielkości powszechnie używane, nie nadają się one zbyt do pełnego charakteryzowania emulsji, ponieważ nie dostarczają wszystkich informacji o systemie. Żeby dokładnie określić najbardziej charakterystyczne parametry emulsji (całkowity rozkład powierzchni, objętości lub masy kropelek), ważne jest stosowanie rozkładu wielkości kropeł (DSD) ciekłego układu dwufazowego.

W literaturze przedmiotu dostępnych jest wiele modeli empirycznych wiążących średnią średnicę kropli z liczbą Webera, We czy specyficzną energią rozpraszania, ε . Równania te zostały jednak wyprowadzone na podstawie badań dla układów, w których fazę ciągłą stanowiła woda, a rozproszoną olej. Stabilny układ dwufazowy może całkowicie inaczej się zachowywać w momencie, kiedy fazę ciągłą stanowi roztwór solny, powszechnie spotykany w przemyśle spożywczym czy medycznym. Stąd konieczne jest zbadanie zachowania ciekłych kropeł w takiej fazie ciągłej oraz powiązanie d_{32} z ilością energii dostarczaną do układu.

Stosowanie przykładowo w kosmetyce układów dwufazowych wymaga często wprowadzania ich do układu w postaci układu homogenicznego o określonych rozmiarach kropeł fazy rozproszonej. W niniejszej pracy badaniom poddany został układ dwufazowy typu ciecz-ciecz, gdzie fazę rozproszoną stanowiła ciekła parafina, a fazę rozpraszającą woda destylowana oraz wodny roztwór NaCl o stałym stężeniu. Układy te stabilizowano za pomocą surfaktantu Pluronic F-127 o zmiennych wartościach stężenia: 0,01mM oraz 0,05 mM. Proces rozbijania

* Adres do korespondencji: Halina Murasiewicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: hmerasiewicz@zut.edu.pl.

kropel dla układu typu ciecz-ciecz przeprowadzono w mieszalniku zaopatrzonym w mieszadło Rushtona. Ciekłą parafinę o stężeniu wynoszącym 5% obj. dyspergowano w dwóch różnych fazach ciągłych: roztworze 0,1 M NaCl lub wodzie destylowanej, przy zastosowaniu dwóch stężeń surfaktantu. Dla każdego systemu zastosowano cztery prędkości mieszadła: 200 rpm, 250 rpm, 300 rpm oraz 350 rpm. Następnie dokonano pomiarów rozkładów rozmiarów kropel ciekłej parafiny przy pomocy urządzenia Mastersizer 300. Dla każdego wytworzonego układu pobierano próbki, dla których wykonano zdjęcia mikroskopowe celem obserwowania zachowania stabilnej dyspersji. Na rys. 1 przedstawiono przykładowe zdjęcia mikroskopowe dla stabilnego układu dwufazowego.



Rys. 1. Obraz rozkładu kropel dla układu wraz z surfaktantem Pluronic F-127 o stężeniu 0,01 mM: a) DIW; b) 0,1 M NaCl, częstość obrotu mieszadła: 300 rpm

W pierwszej kolejności wyznaczono właściwości fizykochemiczne wszystkich faz: lepkość, gęstość oraz napięcie międzyfazowe. Dla każdego z badanych układów wykonano ocenę DSD, wykorzystując takie parametry jak SPAN, skośność oraz jednorodność. Następnie dokonano analizy rozmiarów kropel dla każdego z układów, z której wynika, że rozmiary kropel maleją wraz ze wzrostem prędkości obrotów mieszadła oraz wzrostem stężenia surfaktantu, co związane jest ze zmniejszeniem napięcia międzyfazowego. Zbadano również wpływ fazy ciągłej na rozmiary kropel i zauważono, że obecność soli przyczynia się do zwiększenia napięcia międzyfazowego, a tym samym do powstawania w układzie kropel o większych średnicach.

LITERATURA

- [1] Sis H., Kelbaliyev G., Chandler S. Kinetics of drop breakage in stirred vessels under turbulent conditions. *J. Disper. Sci. Technol.* 2005, 26, 565–573.
- [2] Fernandez E., Benito J.M., Pazos C., Coca J., Ruiz I., Rios G. Regeneration of an oil-in-water emulsion after use in an industrial copper rolling process. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 2005, 263, 363–369.
- [3] McClements D.J. *Food emulsions: principles, practice and techniques*. CRC Press, 1999.
- [4] Knezevic Z.D., Siler-Marinkovic S.S., Mojovic L.V. Kinetics of lipase-catalyzed hydrolysis of palm oil in lecithin/isooctane reversed micelles. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1998, 49, 267–271.
- [5] Sajjadi S., Zerfa M., Brooks B.W. Dynamic behaviour of drops in oil/water/oil dispersions. *Chem. Eng. Sci.* 2002, 57, 663–675.

Joanna JABŁOŃSKA^{*1}, Martyna JURKIEWICZ², Kamila DUBROWSKA¹,
Oliwia PASZKIEWICZ¹, Adrian AUGUSTYNIAK^{1,3,4}, Iwona PEŁECH⁵, Robert PEŁECH²,
Rafał RAKOCZY¹

Wpływ komercyjnie dostępnych wielościennych nanorurek węglowych i ich modyfikacji na fizjologię *Pseudomonas aeruginosa*

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej

² Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych

³ Technische Universitaet Berlin, Chair of Construction Chemistry

⁴ Uniwersytet Szczeciński, Instytut Biologii

⁵ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

W ciągu ostatnich dekad nanomateriały zyskały popularność, a ich zastosowania znacznie się poszerzyły. Nanorurki węglowe są przykładem nanostruktur, które wykorzystuje się m.in. w celu polepszenia właściwości różnych materiałów, w inżynierii tkankowej i ochronie środowiska [1, 2]. Z uwagi na możliwość przedostawania się tych nanostruktur do środowiska naturalnego konieczne jest prowadzenie badań skupiających się na poznaniu oddziaływań pomiędzy nimi a mikroorganizmami. W poprzednich badaniach skupiających się na wpływie wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) wykazaliśmy, że ich najwyższe testowane stężenia mogą stymulować produkcję jednego z barwników bakteryjnych (piocyjaniny) wytwarzanego przez bakterię *Pseudomonas aeruginosa* [3]. Odkrycie to może być rozpatrywane dwójako. Ze środowiskowego i epidemiologicznego punktu widzenia nie jest to pożądane zjawisko, gdyż piocyjanina jest czynnikiem zjadliwości *P. aeruginosa*. Jednakże z perspektywy inżynierii bioprosesowej stymulacja produkcji barwnika jest szansą na efektywniejszą produkcję piocyjaniny, która wykazuje właściwości grzybobójcze, antynowotworowe oraz wspomaga transfer elektronów w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych [4]. Dotychczasowe badania wykorzystywały jeden rodzaj komercyjnie dostępnych MWCNT. Prace eksperymentalne nie uwzględniały więc wpływu modyfikacji nanorurek (np. funkcjonalizacji różnymi grupami) na ich oddziaływanie z bakteriami.

Z tego powodu celem pracy było zbadanie wpływu trzech komercyjnie dostępnych MWCNT oraz wariantów poddanych chemicznej modyfikacji na bakterię *P. aeruginosa*.

Szczepem referencyjnym użytym w badaniach był *P. aeruginosa* ATCC 27853 hodowany w pożywce płynnej King A w 32°C, bez wytrząsania, przez 48 h. Testowane nanomateriały obejmowały niemodyfikowane MWCNT trzech producentów (Sigma Aldrich – SA, Nanocyl – NC oraz CheapTubes – ChT) oraz chemicznie modyfikowane MWCNT z wprowadzonymi grupami hydroksylowymi lub chlorkowymi (Nanocyl – NC-OH i NC-Cl). Nanomateriały zostały zawieszone w wodzie destylowanej i poddane sonikacji przez 30 min przed założeniem

* Adres do korespondencji: Joanna Jabłońska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: joanna_jablonska@zut.edu.pl.

eksperymentu w celu uzyskania lepszej dyspersji. Dodatkowo przeprowadzono badanie czystości MWCNT poprzez posiew na podłożu stałym Tryptone Soy Agar (TSA). Wpływ MWCNT na *P. aeruginosa* zbadano w zakresie stężeń 7,81–1000,00 µg/mL. Wśród monitorowanych parametrów fizjologicznych hodowli były gęstość optyczna (OD, mierzona spektrofotometrycznie) oraz respiracja (określona za pomocą pomiarów fluorescencji w teście redukcji resazury). Dodatkowo prowadzono obserwacje dotyczące wpływu różnych MWCNT na produkcję piocyjaniny.

Wyniki badań wskazały, że różne MWCNT charakteryzowały się odmiennym wpływem na hodowlę *P. aeruginosa*. Nanorurki SA wyraźnie zwiększyły OD hodowli, MWCNT NC również, ale w mniejszym stopniu. Natomiast MWCNT ChT wywołały nieznaczne zmiany w OD hodowli. Z kolei respiracja hodowli zwiększyła się w porównaniu z kontrolą w przypadku wszystkich testowanych MWCNT, jednakże stymulacja była obserwowana przy różnych stężeniach nanomateriału. Ponadto zaobserwowano w prawie wszystkich przypadkach (oprócz ChT) zwiększenie produkcji piocyjaniny, która objawiała się jako zielononiebieska barwa hodowli. Modyfikacja MWCNT grupami -OH zwiększyła gęstość optyczną hodowli w większym stopniu niż MWCNT niemodyfikowane lub z wprowadzonymi grupami -Cl.

Przeprowadzone badania wskazują, że MWCNT różnych producentów oraz modyfikacje grupami -OH i -Cl odmiennie wpływają na hodowlę *P. aeruginosa*. Wśród możliwych wyjaśnień tych obserwacji podać można odmienny stopień czystości chemicznej MWCNT, różną powierzchnię właściwą nanomateriałów bądź lepszą dyspersję w roztworach wodnych dzięki modyfikacji chemicznej. Możliwe jest również, że komórki bakteryjne wykorzystują MWCNT jako struktury do budowania biofilmu bakteryjnego lub aglomeracji i formowania w podłożu mikrokolonii.

Badania zostały wykonane w ramach grantu PRELUDIUM 20 (2021/41/N/ST8/01094) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

LITERATURA

- [1] Pełech I., Pełech R., Jędrzejewska A., Moszyński D. Selective introduction of hydroxyl groups onto the surface of carbon nanotubes via chlorination and hydrolytic dichlorination. *Sci. Adv. Mat.* 2016, 8, 1208–1215.
- [2] Jurkiewicz M., Pełech R. Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from the aqueous phase onto activated carbons and modified carbon nanotubes. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 13152.
- [3] Jabłońska J., Dubrowska K., Augustyniak A., Wróbel R.J., Piz M., Cendrowski K., Rakoczy R. The influence of nanomaterials on pyocyanin production by *Pseudomonas aeruginosa*. *Appl. Nanosc.* 2022, 12, 1929–1940.
- [4] Jabłońska J., Dubrowska K., Augustyniak A., Rakoczy R. The two faces of pyocyanin – why and how to steer its production? *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2023, 39, 103.

Bisamoniowe ciecze jonowe z anionem indolilo-3-maślanowym jako stymulatory wzrostu roślin

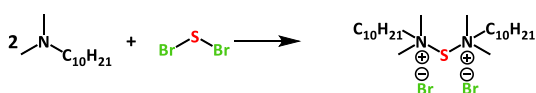
¹ Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

Regulatory wzrostu roślin (PGRs) to substancje chemiczne, które mogą stymulować, hamować, a także zmieniać cechy fizjologiczne roślin. W konsekwencji PGRs przyczyniają się do zmian w kiełkowaniu oraz rozwoju systemów korzeniowych i pędów [1, 2]. Do substancji zaliczanych do PGRs należą przede wszystkim auksyny, gibereliny, cytokiny, kwas abscysynowy i etylen [3]. Przykładem najpopularniejszych PGRs są auksyny naturalne, wśród których warto zwrócić uwagę na kwas indolilo-3-octowy (IAA) i kwas indolilo-3-maślowy (IBA).

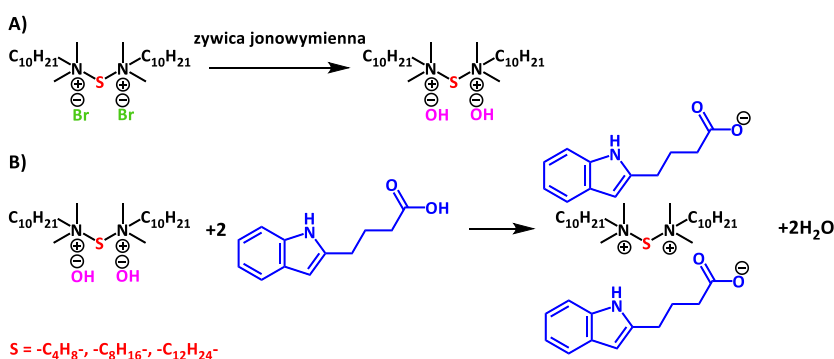
Transformacja znanych związków do ich form jonowych jest skutecznym podejściem do syntezy nowych związków o dopasowanych właściwościach fizykochemicznych i aktywności biologicznej. Zostało to już wcześniej wykorzystane do syntezy nowych herbicydów [4], fungicydów [5], induktorów odporności systemowej [6] oraz stymulatorów wzrostu roślin [7]. Wśród tej grupy związków istotne jest, aby jeden z jonów charakteryzował się aktywnością biologiczną, natomiast drugi pełnił funkcję substancji uzupełniającej. Zastosowanie takich związków umożliwia wzmocnienie aktywności biologicznej bez konieczności stosowania dodatków chemicznych takich jak np. surfaktanty.

W wyniku przeprowadzonych prac badawczych opracowano wydajne metody otrzymywania bisamoniowych cieczy jonowych, które zawierały anion IBA. Proces otrzymywania został przedstawiony na rys. 1.

Krok 1



Krok 2



Rys. 1. Schemat syntezy DILs

* Adres do korespondencji: Damian Kaczmarek, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-9651 Poznań, Polska, e-mail: damian.kaczmareki@put.poznan.pl.

Efektem przeprowadzonych syntez było uzyskanie bisamoniowych cieczy jonowych z wydajnością przekraczającą 89%. Struktury otrzymanych produktów potwierdzono za pomocą analizy widm protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Na otrzymanych widmach zaobserwowano charakterystyczne przesunięcia chemiczne w zależności od długości łącznika. Ponadto dla otrzymanych soli określono takie parametry charakterystyczne jak temperatura topnienia czy aktywność powierzchniowa. Zwieńczeniem badań było określenie wpływu syntezowanych bisamoniowych cieczy jonowych na kiełkowanie oraz wczesny rozwój nasion kukurydzy.

Badania zostały sfinansowane z projektu badawczego PRELUDIUM 17 (nr 2019/33/N/ST4/02292; Narodowe Centrum Nauki) oraz Ministerstwo Edukacji i Nauki (nr 0912/SBAD/2309).

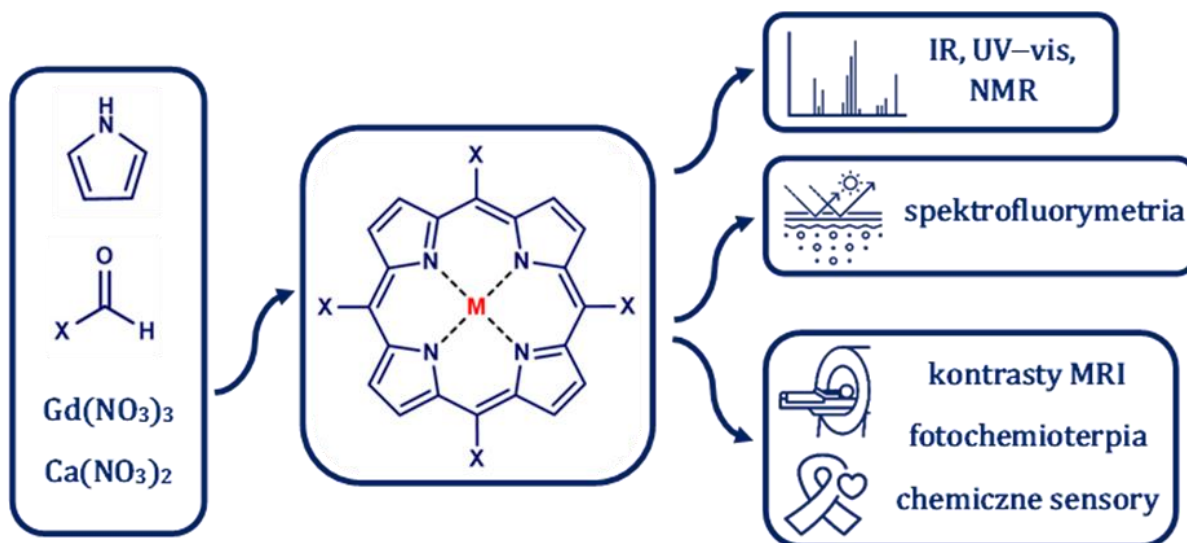
LITERATURA

- [1] Aftab T., Hakeem K.R. Plant growth regulators: signalling under stress conditions. Springer Nature, 2021.
- [2] Lin K.-H., Li J.-M., Wu C.-W., Chang Y.-S. Effects of plant growth regulators and polyamines on bract longevity in bougainvillea buttiana. Hortic. Environ. Biotechnol. 2021, 62, 149–157.
- [3] Ciura J., Kruk J. Phytohormones as targets for improving plant productivity and stress tolerance. J. Plant Physiol. 2018, 229, 32–40.
- [4] Niu J., Zhang Z., Tang J., Tang G., Yang J., Wang W., Huo H., Jiang N., Li J., Cao Y. Dicationic Ionic liquids of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with reduced negative effects on environment. J. Agric. Food Chem. 2018, 66, 10362–10368.
- [5] Kukawka R., Spychalski M., Stróżyk E., Byzia E., Zajac A., Kaczyński P., Łozowicka B., Pospieszny H., Smiglak M. Synthesis, characterization and biological activity of bifunctional ionic liquids based on dodine ion. Pest Manag. Sci. 2022, 78, 446–455.
- [6] Markiewicz M., Lewandowski P., Spychalski M., Kukawka R., Feder-Kubis J., Beil S., Smiglak M., Stolte S. New bifunctional ionic liquid-based plant systemic acquired resistance (SAR) inducers with an improved environmental hazard profile. Green Chem. 2021, 23, 5138–5149.
- [7] Kaczmarek D.K., Parus A., Łożyński M., Pernak J. Use of ammonium salts or binary mixtures derived from amino acids, glycine betaine, choline and indole-3-butyric acid as plant regulators. RSC Adv. 2020, 10, 43058–43065.

Synteza i badanie właściwości wybranych porfiryn

¹ Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Koordynacyjnej

Porfiryny to grupa związków będących pochodnymi porfiry. Tworzą one związki koordynacyjne z kationami wielu metali, a połączenia takie wykazują niezwykle duży potencjał do rozmaitych zastosowań w praktyce. Mowa w tym przypadku nie tylko o naturalnie występujących cząsteczkach takich jak hemoglobina czy chlorofil, ale również o związkach otrzymanych syntetycznie w laboratorium. Ostatnie badania wskazują na potencjalne zastosowanie takich kompleksów w terapii przeciwnowotworowej [1, 2], natomiast już od dawna porfiryny odgrywają istotną rolę w rozwoju chemii supramolekularnej. Badania wskazują ponadto, że połączenia porfiryn z kationami gadolinu(III) potencjalnie mogą mieć kolejne zastosowania w medycynie – jako kontrast wykorzystywany podczas obrazowania metodą jądrowego rezonansu magnetycznego [3], z uwagi na specyficzne właściwości magnetyczne kationów gadolinu. Porfiryny wykazują również duży potencjał do wykorzystywania ich jako chemiczne sensory, wykrywające w sposób specyficzny m.in. kationy metali ciężkich [4].



Rys. 1. Graficzna reprezentacja przeprowadzonych badań oraz potencjalnych możliwości zastosowania otrzymanych związków w przemyśle medycznym, farmaceutycznym i chemicznym

W ramach przeprowadzonych badań podjęto próbę syntezy dwóch pochodnych porfiry (5,10,15,20-tetrafenyloporfiry oraz 5,10,15,20-tetrakis(4-metoksyfenylo)porfiry), bazując na znanych w literaturze metodach. Szczegółowe informacje na temat wszystkich przeprowadzonych syntez zebrane zostały w tabeli 1.

^{*} Adres do korespondencji: Piotr Konopka, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska, e-mail: piokon7@st.amu.edu.pl.

Tabela 1. Informacje dotyczące przeprowadzonych syntez pochodnych porfiny

Lp.	Warunki syntezy		
	substraty/dod. uwagi	rozpuszczalniki/warunki	katalizator
1 [5]	pirol, aldehyd (stosunekstech.)	1. H ₂ O, MeOH, HCl 2. DMF, reflux	–
2 [6]	pirol, aldehyd (stosunekstech.) DDQ	CH ₂ Cl ₂	BF ₃ x OEt ₂
3 [6]	pirol, aldehyd (stosunekstech.) DDQ	CH ₂ Cl ₂	TFA
4	pirol, aldehyd (stosunekstech.)	reaktor mikrofalowy	–
5	pirol, aldehyd (stosunekstech.)	reaktor mikrofalowy	H ₂ O
6	pirol, aldehyd (stosunekstech.)	reaktor mikrofalowy	H ₂ SO ₄ /SiO ₂
7	pirol, aldehyd (stosunekstech.)	reaktor mikrofalowy	DOWEX
8 [7]	pirol (znaczny nadmiar), aldehyd (synteza dipirometanu w 1 etapie)	H ₂ O	–
9	pirol (znaczny nadmiar), aldehyd (synteza dipirometanu w 1 etapie)	H ₂ O	I ₂
10	pirol (znaczny nadmiar), aldehyd (synteza dipirometanu w 1 etapie)	H ₂ O	CAN

Badane ścieżki syntetyczne zostały porównane pod względem wydajności, a także kwestii ekonomicznych i ekologicznych (np. ilość zużytych rozpuszczalników, czas prowadzenia syntezy). Uzyskane pochodne porfiny zostały poddane szeregowi analiz, zbadano m.in. właściwości optyczne (absorpcja światła UV i widzialnego), wykazywanie luminescencji oraz właściwości kompleksujące.

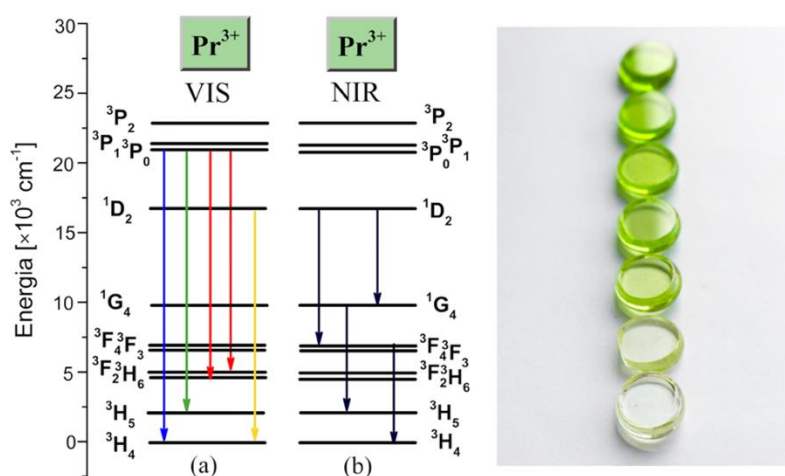
LITERATURA

- [1] Nishida K., Tojo T., Kondo T., Yuasa M. Evaluation of the correlation between porphyrin accumulation in cancer cells and functional positions for application as a drug carrier. *Sci. Rep.* 2021, 11, 2046.
- [2] Deng J., Li H., Yang M., Wu F. Palladium porphyrin complexes for photodynamic cancer therapy: effect of porphyrin units and metal. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2020, 19, 905–912.
- [3] Imran M., Ramzan M., Qureshi A.K., Khan M.A., Tariq M. Emerging applications of porphyrins and metalloporphyrins in biomedicine and diagnostic magnetic resonance imaging. *Biosensors* 2018, 8, 95.
- [4] Paolesse R., Nardis S., Monti D., Stefanelli M., Di Natale C. Porphyrinoids for chemical sensor applications. *Chem. Rev.* 2017, 117(4), 2517–2583.
- [5] Mondal S., Pain T., Sahu K., Kar S. Large-scale green synthesis of porphyrins. *ACS Omega* 2021, 6(35), 22922–22936.
- [6] Lindsey J., Schreiman I., Hsu H., Kearney P., Margueretta A. Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions. *J. Org. Chem.* 1987, 52(5), 826–836.
- [7] Sobral A.J., Rebenda N.G., da Silva M., Lampreia S.H., Ramos Silva M., Matos Beja A., Paixao J.A., d'A Rocha Gonsalves A.M. One-step synthesis of dipyrromethanes in water. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44(20), 3971–3973.

Synteza i właściwości emisyjne szkieł germanianowych modyfikowanych TiO₂ w funkcji zawartości jonów Pr³⁺ dla technologii optycznych

¹ Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Chemii

Szkła optyczne przeznaczone do zastosowań fotonicznych powinny charakteryzować się wysoką jakością optyczną, a także dobrymi właściwościami chemicznymi, mechanicznymi, termicznymi oraz luminescencyjnymi [1]. Spośród pierwiastków ziem rzadkich trójwartościowe jony Pr³⁺ są interesujące ze względu na to, że wykazują przejścia emisyjne zarówno w zakresie widzialnym, jak i w bliskiej podczerwieni (rys. 1a, b). Z tego względu szkła domieszkowane trójwartościowymi jonami Pr³⁺ znajdują zastosowanie w urządzeniach optycznych, źródłach laserowych oraz diodach LED [2]. Synteza szkieł o pożądanых właściwościach do zastosowań optycznych jest trudna i wymagająca. Opracowanie aktywnego ośrodka szklatego wymaga właściwego doboru matrycy oraz odpowiedniego stężenia domieszki optycznie czynnej [3]. Prowadzone przez nas badania naukowe ukierunkowane były na wytworzenie wieloskładnikowych, tlenkowych szkieł w układzie GeO₂-TiO₂-BaO-Ga₂O₃-Pr₂O₃ (GeO₂:TiO₂ = 1:1) o zmiennym stężeniu jonów aktywatora od 0,05 do 2,0% mol. oraz pełną charakterystykę ich właściwości optycznych w zakresie widzialnym oraz bliskiej podczerwieni.

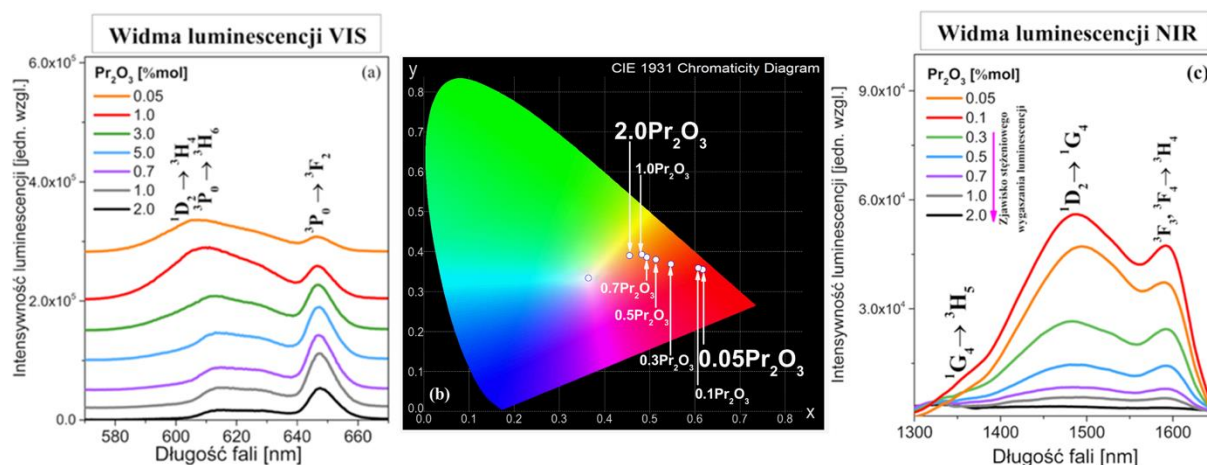


Rys. 1. Schemat poziomów energetycznych jonów Pr³⁺ z zaznaczonymi przejściami emisyjnymi w zakresie widzialnym (a), bliskiej podczerwieni (b) oraz fotografia otrzymanych próbek szkieł

Jak wykazała rentgenowska analiza fazowa, zsyntezowane szkła domieszkowane pojedynczo jonami Pr³⁺ są w pełni amorficzne. Charakterystykę ich właściwości spektroskopowych wykonano na podstawie pomiarów widm absorpcji optycznej, luminescencji w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni oraz kinetyki zaniku luminescencji wzbudzonego poziomu ¹D₂. Bardzo istotne było również wykazanie wpływu stężenia domieszki optycznie aktywnej na

* Adres do korespondencji: Karolina Kowalska, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice, Polska, e-mail: karolina.kowalska@us.edu.pl.

właściwości spektroskopowe szkieł aktywowanych jonami Pr^{3+} . Widma luminescencji zmierzono przy wzbudzeniu falą o długości 445 nm. Widoczne na widmie pasma emisyjne odpowiadają przejściom $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ oraz $^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ jonów Pr^{3+} (rys. 2a). Na ich podstawie obliczono również współrzędne chromatyczności CIE, których wyniki świadczą o wpływie stężenia trójwartościowych jonów Pr^{3+} na barwę emitowanego promieniowania: od barwy czerwonej (0,05% mol.) do pomarańczowo-żółtej (2,0% mol.) (rys. 2b). Ważną część badań stanowiła także analiza właściwości luminescencyjnych wytworzonych szkieł w zakresie bliskiej podczerwieni (rys. 2c). Największą intensywność wykazuje pasmo emisji uzyskane przy długości fali 1,48 μm dla szkła domieszkowanego 0,1% mol. Pr_2O_3 . Przy dalszym wzroście stężenia molowego jonów Pr^{3+} w badanej matrycy tytanowo-germanianowej zaobserwowano spadek intensywności luminescencji. Spadek ten związany jest z tzw. zjawiskiem stężeniowego wygaszania luminescencji. Zaprezentowane wyniki badań wpływu stężenia trójwartościowych jonów Pr^{3+} na właściwości optyczne pozwoliły na wyselekcjonowanie matryc szklanych obiecujących z punktu widzenia aplikacyjnego.



Rys. 2. Widma emisji (a, c) oraz diagram chromatyczności CIE dla szkieł tytanowo-germanianowych w funkcji stężenia jonów Pr^{3+}

Badania zostały wykonane w ramach grantu nr 2018/31/B/ST8/00166 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

LITERATURA

- [1] Szwedowski A., Romaniuk R. Szkło optyczne i fotoniczne. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2009.
- [2] Niu L., Zhou Y., Zhu C., He Z., Meng X. Pr^{3+} doped oxyfluoride silicate glasses for LEDs. *Ceram. Int.* 2019, 45, 4108–4112.
- [3] Jayasankar C.K., Babu P. Compositional dependence of optical properties of Pr^{3+} ions in lithium borate glasses. *J. Alloys Compd.* 1998, 275–277, 369–373.

Modyfikacja chemiczna fotoreaktywnych spoiw akrylanowo-styrenowych związkami fosforoorganicznymi

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych

Polimerowe powłoki utwardzane w procesie inicjowanym fotochemicznie stanowią obecnie bardzo rozpowszechnioną na rynku grupę materiałów powłokowych. Głównym składnikiem fotoutwardzalnych kompozycji powłokowych są oligomery (met)akrylanowe (spoiwa) charakteryzujące się dużą reaktywnością łańcuchów polimerowych i w konsekwencji szerokimi możliwościami modyfikacji [1, 2].

Biorąc pod uwagę rosnącą potrzebę poprawy funkcjonalności powszechnie produkowanych materiałów powłokowych, niezwykle istotne jest poszukiwanie nowego typu modyfikatorów łańcucha polimerowego. W tym kontekście szczególnie interesującymi dodatkami do kompozycji polimerowych wydają się związki organiczne zawierające w swojej strukturze atom fosforu, zwłaszcza estry kwasu fosforowego, które są szeroko testowane przede wszystkim ze względu na znaczny wpływ na zwiększenie adhezji i właściwości ognioodpornych materiałów na bazie (met)akrylanów [3].

W ramach prezentowanych badań w procesie bezrozpuszczalnikowej fotopolimeryzacji w masie (met)akrylanów (tj. akrylanu butylu, metakrylanu metylu, akrylanu 2-hydroksyetylu) i styrenu inicjowanej przez rozpad fotoinicjatora z grupy tlenków acylofosfiny wytworzono spoiwa akrylanowo-styrenowe, które w następnym etapie poddano modyfikacji chemicznej przy użyciu związków fosforoorganicznych. W tym celu zastosowano dwa rodzaje komercyjnie dostępnych monomerów sieciujących zawierających fosfor, tj. fosforanowy ester metakrylanu 2-hydroksyetylu (Genorad 40, Rahn) i metakrylowany ester kwasu fosforowego (Laromer PA 9083, BASF), a także fosforyn dimetylu (DMPH, Sigma Aldrich), który na etapie fotosieciowania pełnił rolę przenośnika łańcucha. Kompozycje powłokowe zawierały również wielofunkcyjny monomer sieciujący (PETIA, Allnex) oraz fotoinicjator z grupy α -hydroksyketonów. Uzyskane układy fotoutwardzalne sieciowano przy użyciu średniociśnieniowej lampy rtęciowej w zakresie promieniowania UV-A, B i C (dawka 6 J/cm²) w celu otrzymania powłok dekoracyjno-ochronnych.

Zbadano wpływ testowanych modyfikatorów (związków fosforoorganicznych oraz wielofunkcyjnego monomeru sieciującego) na przebieg procesu fotoutwardzania kompozycji powłokowych (metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej z przystawką UV), a także na wybrane właściwości mechaniczne uzyskanych materiałów powłokowych, tj. na twardość, adhezję do szkła oraz polysk.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że dodatek wielofunkcyjnego monomeru sieciującego (PETIA) spowodował zarówno wzrost szybkości procesu fotoutwardzania, jak i twardości powłok (w porównaniu z materiałami powłokowymi zawierającymi ten sam związek

* Adres do korespondencji: Agata Kraśkiewicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: agata.kraskiewicz@zut.edu.pl.

fosforoorganiczny, ale niemodyfikowanych monomerem sieciującym). Z kolei dodatek modyfikatora fosforoorganicznego istotnie wpłynął na spowolnienie procesu fotosieciowania, co było szczególnie zauważalne w przypadku układów z większą zawartością DMPH. Spośród przygotowanych kompozycji powłokowych maksymalną szybkość fotoutwardzania i jednocześnie najwyższą twardość (109 j.u.) uzyskano w układzie z dodatkiem 0,5% wag. fosforynu dimetylu i 7,5% wag. wielofunkcyjnego monomeru sieciującego (PETIA). Natomiast najwyższe wartości adhezji (ok. 8 MPa) odnotowano dla układów z metakrylowanym estrem kwasu fosforowego (Laromer PA 9083), niezależnie od obecności wielofunkcyjnego monomeru sieciującego (P-TIA). Ponadto wszystkie utwardzone powłoki charakteryzowały się wysokim połyskiem (wartości pod kątem 20° wynosiły od 84 do 87 GU).

Podsumowując, fotoutwardzalne powłoki (met)akrylanowe modyfikowane związkami fosforoorganicznymi to przyszłościowe materiały o interesujących właściwościach i potencjalnych szerokich możliwościach aplikacyjnych. Spośród niewielu dostępnych na rynku monomerów sieciujących zawierających fosfor lepszy okazał się produkt Laromer PA 9083. Nieoczekiwanie okazało się, że użycie fosforynu dimetylu (który na etapie fotosieciowania spełniał rolę przenośnika łańcucha, a nie monomeru sieciującego) było dobrym rozwiązaniem, prowadzącym do uzyskania powłok o atrakcyjnych właściwościach użytkowych.

LITERATURA

- [1] Glöckner P., Jung T., Struck S., Studer K. Radiation curing. Coatings and printing inks. Technical basics, applications and trouble shooting. Vincentz Network, 2008.
- [2] Khudyakov I. Fast photopolymerization of acrylate coatings: achievements and problems. Prog. Org. Coat. 2018, 121, 151–159.
- [3] Monge S., Ghislain D. Phosphorus-based polymers. from synthesis to applications. Royal Society of Chemistry, 2014.

Ocena degradacji chemicznej polimerowych rękawic ochronnych, w tym medycznych podwójnego zastosowania – aspekt praktyczny oraz teoretyczny

¹ Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Ochron Osobistych, Pracownia Ochron Rąk i Nóg

Jednym z wielu obecnych zagrożeń są czynniki chemiczne, a kontakt z substancjami chemicznymi w środowisku pracy jest niebezpieczny. Substancje chemiczne są m.in. wchłaniane drogą dermalną (przez skórę), w warunkach pracy odbywa się to najczęściej przez powierzchnię rąk (ok. 13% powierzchni całego ciała). Skutkiem ekspozycji skóry na chemikalia mogą być oparzenia czy ostre podrażnienia [1].

Szkodliwe chemikalia występują w różnych formach, od surowców po produkty główne lub uboczne, a zakłady przemysłowe odnotowują rocznie ok. 400 nowych substancji chemicznych, na które narażeni są pracownicy, a także blisko 400 wypadków, w tym również przy pracy w gospodarstwach domowych na skutek kontaktu z chemikaliami [1].

W związku z tym ręce pracownika powinny być szczególnie chronione podczas pracy. Jednym ze sposobów takiej ochrony jest stosowanie odpowiednio dobranych rękawic ochronnych, ocenianych pod względem zgodności z zasadniczymi wymaganiami Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/425, z którymi zharmonizowane są odpowiednie dokumenty normatywne, m.in. PN-EN ISO 374-1:2017-01 *Rękawice chroniące przed niebezpiecznymi substancjami chemicznymi i mikroorganizmami*. Skuteczność rękawic chroniących przed substancjami chemicznymi oceniana jest na podstawie badań laboratoryjnych, zgodnie z wymaganiami ujednoliconymi w Unii Europejskiej. Natomiast rzeczywisty poziom ochrony, jaki prezentuje materiał rękawicy, uzależniony jest od wielu czynników, które, ze względów na ich zmienność i zależność od warunków pracy, nie są brane pod uwagę przy ocenie laboratoryjnej. Mogą one jednak znacznie wpływać na skuteczność bariery ochronnej. Są to m.in.: temperatura otoczenia, mikroklimat między rękawicą a skórą użytkownika, obciążenia mechaniczne (np. wielokrotne zginanie rękawicy), wielokrotny i zróżnicowany kontakt z jedną lub kilkoma substancjami o różnych stężeniach, warunki przechowywania, czyszczenia itp. [2].

Skuteczność rękawic chroniących przed substancjami chemicznymi oceniana jest m.in. na podstawie tzw. czasu przebicia substancji przez materiał, wyznaczanego doświadczalnie w laboratorium za pomocą znormalizowanej metody badawczej, zgodnie z normą PN-EN 16523-1+A1:2018-11 [2, 3]. Natomiast badania potwierdzają jedynie przydatność rękawic do stosowania w obecności wybranych substancji chemicznych, ale nie odzwierciedlają rzeczywistego, bezpiecznego czasu pracy w rękawicach związanego z degradacją materiału.

W prowadzonych aktualnie badaniach naukowych w celu oszacowania bezpiecznego okresu użytkowania rękawic chroniących przed substancjami chemicznymi najbardziej decydującymi parametrami przy określaniu stopnia zużycia tych rękawic, czyli stopnia degradacji, są m.in. czas przebicia substancji chemicznej przez rękawicę, odporność na przekłucie,

* Adres do korespondencji: Natalia Litwicka, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Ochron Osobistych, ul. Wierzbowa 48, 90-133 Łódź, Polska, e-mail: nalit@ciop.lodz.pl.

odporność na ścieranie, wytrzymałość na rozdzielanie, właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu, grubość, masa. Zmiana wartości jednego lub kilku z tych parametrów przed działaniem i po działaniu substancji chemicznej na materiał rękawicy determinuje stopień jego degradacji. Parametry te zostały wybrane jako obiektywny wskaźnik stopnia degradacji, proces ten nie zawsze bowiem niesie ze sobą wyraźną zmianę wyglądu materiału poddawanego oddziaływaniu substancji chemicznej, jak np. łuszczenie, kruszenie, pęcznienie, twardnienie czy odbarwienie. Dodatkowo podczas badań brana jest pod uwagę zmiana masy i grubości próbek poddawanych oddziaływaniu substancji chemicznych [2, 3].

Badania literaturowe szeroko definiują proces degradacji chemicznej materiałów rękawic polimerowych, natomiast wciąż brakuje informacji oraz wyników badań dotyczących wpływu warunków pracy na zmiany właściwości fizykochemicznych oraz mechanicznych pod wpływem różnych chemikaliów. Aktualnie w CIOP-PIB w Pracowni Ochron Rąk i Nóg budowane jest stanowisko zgodne z normą PN-EN ISO 374-4:2020-03, które pozwoli na kontynuację badań naukowych w powyższym zakresie. Wielowariantowe badania z uwzględnieniem odpowiednio czasu kontaktu z substancją chemiczną, rodzaju materiałów stosowanych rękawic, substancji chemicznych i występujących zagrożeń pozwolą na obiektywną ewaluację badań w zakresie degradacji i przenikania na poziomie molekularnym substancji chemicznych na stanowiskach pracy, na których pracownicy narażeni są w praktyce na kontakt z różnymi substancjami chemicznymi oraz w różnych warunkach atmosferycznych. Zaplanowane prace będą miały wymiar nie tylko naukowy, ale także użyteczny.

Opracowano i wydano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rodziny i Polityki Społecznej.

Zadanie nr 1.ZS.06 pt.: Metoda wyznaczania odporności na degradację chemiczną w odniesieniu do polimerowych rękawic ochronnych, w tym medycznych podwójnego zastosowania z uwzględnieniem wymagań normy europejskiej PN-EN ISO 374-4:2020-03.

Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

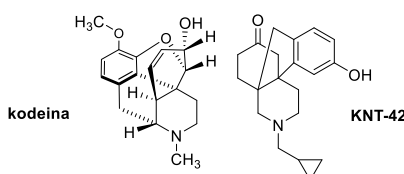
LITERATURA

- [1] Moon H., Han S.W., Shin S., Byeon S.H. Comparison of the qualitative and the quantitative risk assessment of hazardous substances requiring management under the occupational safety and health act in South Korea. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2021, 18(3), 1354.
- [2] Irzmańska E., Stefko A. Simulation method for assessing the end of service life of gloves used by workers exposed to mineral oils and mechanical factors. *Int. J. Ind. Ergon.* 2015, 47, 61–71.
- [3] Phalen R.N., Patterson J. Evaluation of the effects of repeated disinfection on medical exam gloves: Part 2. Changes in mechanical properties. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2022, 19, 111–121.

Badania nad syntezą i przegrupowaniem nowych jodobenzomorfanonów

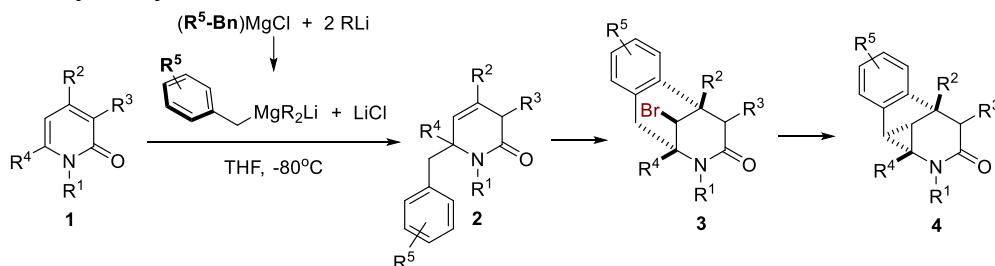
¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej

Naturalne i syntetyczne związki organiczne zawierające pierścień piperydyny wykazują szerokie spektrum aktywności biologicznej [1]. Ten fakt powoduje, że nieustannie prowadzone są badania nad syntezą pochodnych piperydyny w celu znalezienia cząsteczek o coraz lepszym działaniu biologicznym. Interesującymi przykładami takich poszukiwań są badania nad syntezą przeciwbólowych, potencjalnie niezależniących pochodnych policyklicznych opartych na szkielecie benzomorfanu oraz indeno[2,1-c]pirydyny. Pierwszy z układów – benzomorfan – jest uproszczoną formą struktury występującej w alkaloidach pochodzenia naturalnego, morfinie i kodeinie, które wykazują działanie przeciwbólowe, ale powodują uzależnienie [2], natomiast szkielet indeno[2,1-c]pirydyny występuje w syntetycznym związku KNT-42, który wykazuje działanie silnego antagonisty opioidowego [3] (rys. 1).



Rys. 1. Struktury policyklicznych pochodnych piperydyny o aktywności biologicznej

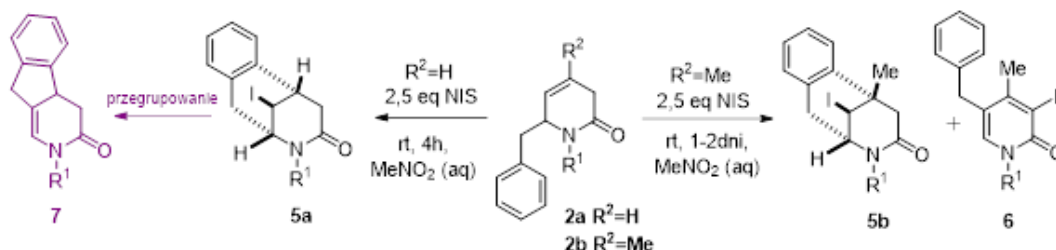
Wynikiem wcześniejszych prac prowadzonych w Katedrze Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej ZUT było otrzymanie pochodnych bromobenzomorfanonów **3** w reakcji bromocyklizacji 6-benzylo-3,6-dihydropirydyn-2-onów **2** [4], które z kolei otrzymano w wyniku addycji kompleksów magnezoorganicznych do pochodnych 2-pirydonu **1** [5] (rys. 2). Mimo że dalsza transformacja prowadziła do zmostkowanych pochodnych **4**, to szersza funkcjonalizacja była jednak niemożliwa prawdopodobnie ze względu na ograniczoną reaktywność wiązania C-Br. Ze względu na fakt, że wiązanie C-I jest słabsze, a więc i bardziej reaktywne, zaplanowano syntezę analogicznych jodobenzomorfanonów **5** oraz przeprowadzono próby ich transformacji w warunkach jonowych.



Rys. 2. Sekwencja syntezy policyklicznych benzomorfanonów **4** via bromobenzomorfanony **3**

* Adres do korespondencji: Magdalena M. Lubowicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: magdalena_lubowicz@zut.edu.pl.

W poprzednim komunikacie zaprezentowano wydajną i selektywną syntezę jodobenzomorfanonów **5a** wraz z optymalizacją przeprowadzoną na modelowym substracie **2a**, który przy atomie węgla C4 miał atom wodoru w pierścieniu 3,6-dihydropirydyn-2-onu (rys. 3) [6]. Nowe, rozszerzone badania pokazują, że zastosowanie 4-metylopodstawionych 3,6-dihydropirydyn-2-onów **2b** ($R^1 = \text{Me, Bn, Ph}$) zmienia dystrybucję produktów z utworzeniem nowego, przegrupowanego produktu **6**. Zakłada się, że utworzenie tego produktu zachodzi zgodnie z mechanizmem ustalonym dla pochodnej 4-fenylowej [7].



Rys. 3. Otrzymywanie jodobenzomorfanonów i produktów przegrupowania

W rozszerzonych badaniach nad wykorzystaniem jodobenzomorfanonów **5** w reakcji przegrupowania aza-semipinakolinowego, również przedstawionego we wcześniejszym komunikacie [6], pokazanego na rys. 3, zoptymalizowano warunki reakcji z wykorzystaniem modelowego substratu – N-metyljodobenzomorfanonu **5a** ($R^2 = \text{H}$, $R^1 = \text{Me}$) pod kątem zastosowania czynnika jonizującego wiązanie C-I, polarności rozpuszczalnika, temperatury, rodzaju użytego reaktora czy też dodatków. W zoptymalizowanych warunkach otrzymano nowe, dotychczas nieopisane pochodne indeno[2,1-c]pirydyny **7**.

LITERATURA

- [1] Abdelshaheed M.M., Fawzy I.M., Ibrahim El Subbagh H.I., Youssef K.M. Piperidine nucleus in the field of drug discovery. *Futur. J. Pharm. Sci.* 2021, 7(188), 1–11.
- [2] Sindrup S.H., Brøsen K. The pharmacogenetics of codeine hypoalgesia. *Pharmacogenetics* 1995, 5, 335–346
- [3] Yamamoto N., Fujii H., Nemoto T., Nakajima R., Momen S., Izumimoto N., Hasebe K., Mochizuki H., Nagase H. Synthesis of new opioid derivatives with a propellane skeleton and their pharmacology: Part 1. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2011, 21, 4104–4107.
- [4] Sośnicki J.G., Idzik T.J., Borzyszkowska A., Maciejewska G., Struk Ł. Synthesis of polycyclic δ -Lactams with bridged benzomorphan skeleton: selectivity and diversity driven by substituents. *J. Org. Chem.* 2018, 83, 1745–1760.
- [5] Sośnicki J.G., Idzik T.J., Borzyszkowska A., Wróblewski E., Maciejewska G., Struk Ł. Addition of novel benzylmagnesium “ate” complexes of BnR_2MgLi type to 2-(thio)pyridones and related compound. *Tetrahedron* 2017, 73, 481–493.
- [6] Lubowicz M.M., Idzik T.J., Sośnicki J.G. Synteza jodobenzomorfanonów – potencjalnych prekursorów nowych policyklicznych pochodnych piperydiny, VII Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, 23–27.05.2022.
- [7] Sośnicki J.G., Borzyszkowska-Ledwig A., Idzik T.J., Lubowicz M.M., Maciejewska G., Struk Ł. Divergent synthesis of functionalized indenopyridin-2-ones and 2-pyridones via benzyl group transfer: Two cases of azasemipinacol-type rearrangement. *Org. Lett.* 2022, 24, 8498–8502.

Wpływ typu i częstości obrotów mieszadła na rozmiar strefy intensywnego mieszania generowanej podczas przepływu mikrożeli

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej

Celem procesu mechanicznego mieszania jest uzyskanie określonego poziomu jednorodności wytwarzanego produktu. Bardzo dynamiczny rozwój przemysłu pokazał, że wiele przetwarzanych płynów wykazuje złożone własności reologiczne, które znacząco wpływają na zdolność ich mieszania. Takimi płynami są ciecze nienewtonowskie, których współczynnik lepkości nie jest stały, lecz zależy od szybkości i/lub czasu ścinania. Najliczniejszą grupę płynów nienewtonowskich stanowią płyny rozrzedzane ścinaniem, których lepkość maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Ponadto płyny te mogą wykazywać granicę płynięcia, czyli graniczną wartość naprężenia stycznego potrzebną do wywołania przepływu płynu [1]. Wśród płynów rozrzedzanych ścinaniem z granicą płynięcia wyróżnić można pasty, kremy, krew, ropę naftową, produkty spożywcze czy mikrożele.

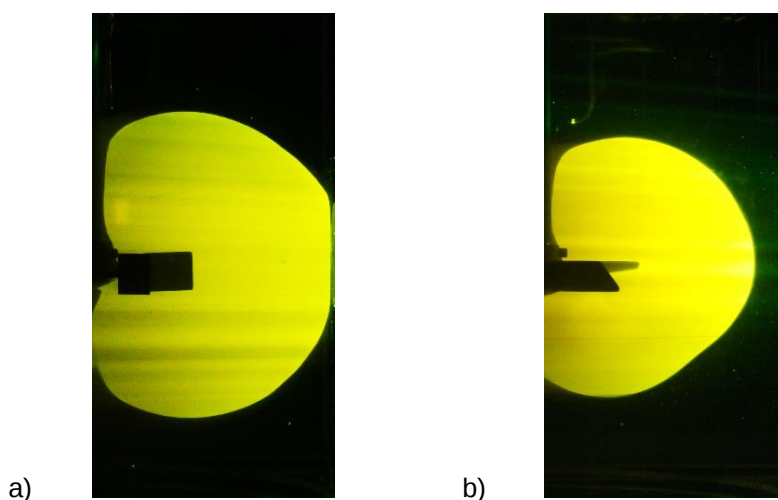
Mikroželami nazywa się zawiesiny usieciowanych cząstek polimerów o koloidalnych rozmiarach, równomiernie rozproszonych i pęczniejących w rozpuszczalniku [2]. Poziom pęcznienia mikrożeli może się zmieniać pod wpływem zmian wartości siły jonowej, temperatury czy pH. Ze względu na usieciowanie mikrożele nie rozpuszczają się w wodzie ani nie tworzą roztworów, dlatego mogą być traktowane jako zawiesiny koloidalne. Mikrożele mają szeroki zakres zastosowań. Poprzez dobór metody syntezy, gęstości usieciowania lub stężenia ich właściwości można modyfikować i tym samym dostosowywać do konkretnego celu, co umożliwia ich nowatorskie wykorzystanie w różnych dziedzinach [3]. Z drugiej strony, mechaniczne mieszanie mikrożeli stanowi znaczące wyzwanie, ponieważ ich złożona reologia przyczynia się do generowania stref intensywnego mieszania (tzw. kawern cieczy) w obszarze mieszadła i w jego otoczeniu, podczas gdy w pozostałej objętości mieszalnika można zaobserwować prawie całkowitą stagnację cieczy [4]. Zjawisko to negatywnie wpływa na proces mieszania, ponieważ uniemożliwia osiągnięcie wymaganego poziomu jednorodności. Eliminacja obszarów, gdzie prędkość jest bliska zeru, wymaga doboru odpowiednich warunków procesu mieszania, tj. geometrii mieszalnika, typu mieszadła oraz jego prędkości obrotowej. Dlatego w ramach podjętych badań postanowiono zbadać wpływ typu i częstości obrotów mieszadła mechanicznego na rozmiar strefy intensywnego mieszania mikrożelu.

Badany układ stanowił mieszalnik z płaskim dnem o średnicy $T = 0,190$ m, wyposażony w jedno z dwóch testowanych mieszadeł, turbinę Rushtona (TR) lub mieszadło turbinowe z sześcioma łopatkami pochylonymi pod kątem 45° (PBT), oba o średnicy $D = 0,074$ m. Mieszadło umieszczone było w zbiorniku mieszalnika centrycznie na wysokości $z = 0,45T$. Częstość obrotów mieszadła zmieniała się w zakresie $N = 1 - 15 \text{ s}^{-1}$, z krokiem co 1 s^{-1} . Mieszalnik

* Adres do korespondencji: Kleopatra Majewska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: mk50097@zut.edu.pl.

wypełniony był cieczą do poziomu $H = T$. Badaną cieczą stanowił transparentny mikrożel Carbo-polu Ultrez 30 (CU30, Lubrizol) o stężeniu masowym 0,2% i pH = 5. Krzywa płynięcia mikrożelu zmierzona za pomocą reometru rotacyjnego MCR 102 (Anton Paar) wskazała, że jest to ciecz rozrzedzana ścinaniem z granicą płynięcia [5].

Pomiary wielkości kawern przeprowadzono techniką płaszczyznowej laserowo indukowanej fluorescencji (PLIF), stosując jako pasywny znacznik barwnikowy badany mikrożel z dodatkiem 5 mg/l rodaminu 6G. Szczegółowy opis procedury pomiarów PLIF można znaleźć w literaturze [6]. Przykładowe wyniki uzyskane w pomiarach przedstawiono na rys. 1 jako pionowe półpłaszczyzny przechodzące przez oś mieszalnika.



Rys. 1. Kawerna cieczy generowana w 0,2% CU30 dla $N = 12 \text{ s}^{-1}$: a) TR, b) PBT

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że zarówno typ mieszadła, jak i częstota jego obrotów istotnie wpływają na wielkość kawerny cieczy generowanej w mikrożelu o złożonych właściwościach reologicznych. Dla obu testowanych mieszadeł zaobserwowano wzrost średnicy kawerny wraz ze wzrostem częstoty obrotów mieszadła. Spośród dwóch badanych mieszadeł bardziej efektywne okazało się mieszadło RT, ponieważ przy tej samej wartości N generowało większą kawernę cieczy.

LITERATURA

- [1] Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J. Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii. Politechnika Łódzka, 2014.
- [2] Fernandez-Nieves A., Wyss H., Mattsson J., Weitz D.A. Microgel suspensions: Fundamentals and applications. Wiley-VCH, 2011.
- [3] Plamper F.A., Richtering W. Functional microgels and microgel systems. Acc. Chem. Res. 2017, 50, 131–140.
- [4] Wichterle K., Wein O. Agitation of concentrated suspensions. CHISA '75, Paper B4.6, Prague, 1975.
- [5] Story A., Story G., Jaworski Z. Effect of carbomer microgel pH and concentration on the Herschel–Bulkley parameters. Chem. Process Eng. 2020, 41, 173–182.
- [6] Story A., Jaworski Z. A new model of cavern diameter based on a validated CFD study on stirring of a highly shear-thinning fluid. Chem. Papers 2017, 71, 1255–1269.

„Słodkie ciecze jonowe” z kationem alkilodimetyloglicyny i anionem acesulfamu jako substancje hamujące żerowanie owadów magazynowych

¹ Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

² Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy w Poznaniu

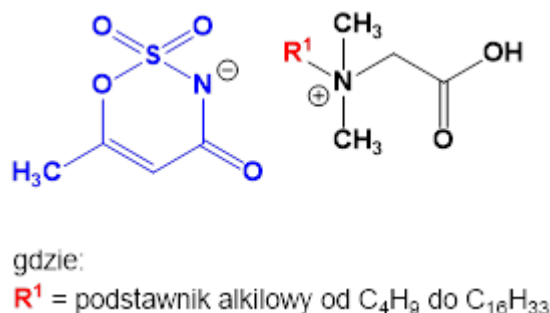
Związki chemiczne, które po naniesieniu na żywność zmniejszają lub uniemożliwiają pobieranie pokarmu przez owady, nazywane są deterentami pokarmowymi lub antyfidantami. Mogą one powodować zaburzenia w rozwoju oraz pośrednio prowadzić do śmierci owadów. Badania nad uzyskaniem skutecznych środków antyżywniowych przypadają na lata 70. i 80. XX w. Pierwszym związkiem wykazującym silne właściwości deterentne był terpenoidowy związek z grupy limonoidów o nazwie azadirachtyna, który wyizolowano z drzewa miodli indyjskiej. Jest ona skutecznym antyfidantem dla ponad 400 gatunków owadów, w wyniku czego od lat z powodzeniem wykorzystuje się ją do zwalczania szkodników upraw polowych na terenie całego świata [1].

W celu uzyskania syntetycznego odpowiednika azadirachtyny o zbliżonej skuteczności zwalczania szkodników magazynowych przeprowadzono szereg testów. W rezultacie odkryto wiele grup związków organicznych o właściwościach antyżywniowych. Ze względu na niską prężność par możliwość zaprojektowania związku o określonych właściwościach – w tym o niskiej toksyczności oraz przystępnej cenie produkcji – ciecze jonowe mogą być z powodzeniem wykorzystywane jako deterenty pokarmowe [2]. Dowiedziono, że amoniowe ciecze jonowe z dużym kationem wykazują bardzo dobrą skuteczność w hamowaniu żerowania owadów, a dodatkowo dobór odpowiedniego anionu, np. słodkiego acesulfamu lub sacharynianu, zwiększa działanie deterentne. Porównując wyniki badań z odnośnikiem, którym jest azadirachtyna, dowiedziono, że ciecze jonowe niejednokrotnie przewyższają bądź są na tym samym poziomie co naturalny antyfidant [3, 4]. Badania aktywności deterentnej zwykle przeprowadza się na larwach oraz na dorosłych osobnikach szkodników magazynowych. Są to dorosłe osobniki wołka zbożowego (*Sitophilus granarius*), larwy skórka zbożowego (*Trogoderma granarium*), larwy trojszyka ulca (*Tribolium confusum*) oraz dorosłe osobniki trojszyka ulca (*Tribolium confusum*) [5].

W toku badań zsyntezowano ciecze jonowe z kationem alkilodimetyloglicyny i anionem acesulfamu, znanego jako jeden z popularniejszych słodzików spożywczych. Został on zarejestrowany przez Komisję Europejską i amerykańską Agencją Żywności i Leków, a więc jest dopuszczony do obrotu na terenie Unii Europejskiej i Stanów Zjednoczonych. Struktury otrzymanych cieczy jonowych, zaprezentowanych na rys. 1, potwierdzono za pomocą analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (¹H i ¹³C NMR), a następnie wyznaczono ich właściwości fizykochemiczne, takie jak przemiany fazowe czy

* Adres do korespondencji: Michał Niemczak, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: michal.niemczak@put.poznan.pl.

rozpuszczalność w popularnych rozpuszczalnikach. Zauważono, że w wyniku wymiany anionu temperatura topnienia otrzymanych par jonowych jest niższa od wyjściowych halogenków z kationem typu betainy. Ponadto obniżeniu ulega również ich polarność, a tym samym i rozpuszczalność w wodzie i w rozpuszczalnikach zarówno polarnych, jak i średnio polarnych.



Rys. 1. Struktury otrzymanych słodkich cieczy jonowych

W badaniach aktywności biologicznej odkryto, że wszystkie badane acesulfamy alkilodimetyloglicyny odznaczały się dobrą skutecznością w zwalczaniu dorosłych osobników wołka zbożowego oraz trojszyka ulca w porównaniu ze standardem, którym była azadirachtyna. Natomiast w przypadku zwalczania larw trojszyka ulca i skórka zbożowego otrzymane sole wykazywały znacznie mniejszą aktywność od substancji porównawczej. Na podstawie analizy wyników stwierdzono, że szkodniki w stadium larwalnym wykazują większą odporność na badane acesulfamy alkilodimetyloglicyny niż osobniki dorosłe.

Badania zostały częściowo sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki (SONATA 14, nr grantu 2018/31/D/ST5/01057)

LITERATURA

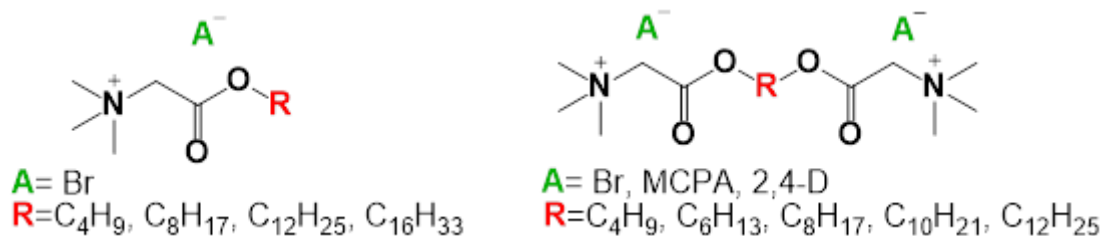
- [1] Kaczmarek D.K., Czerniak K., Klejdysz T. Dicationic ionic liquids as new feeding deterrents. *Chem. Pap.* 2018, 72, 2457–2466.
- [2] Hough-Troutman W.L., Smiglak M., Griffin S., Reichert W.M., Mirska I., Jodynis-Liebert J., Adamska T., Nawrot J., Stasiewicz M., Rogers R.D., Pernak J. Ionic liquids with dual biological function: sweet and anti-microbial, hydrophobic quaternary ammonium-based salts. *New J. Chem.* 2009, 33, 26–33.
- [3] Pernak J., Nawrot J., Kot M., Markiewicz B., Niemczak M. Ionic liquids based stored product insect antifeedants. *RSC Adv.* 2013, 3, 25019–25029.
- [4] Stachowiak W., Rzemieniecki T., Klejdysz T., Pernak J., Niemczak M. “Sweet” ionic liquids comprising the acesulfame anion – synthesis, physicochemical properties and antifeedant activity towards stored product insects. *New J. Chem.* 2020, 44, 7017–7028.
- [5] Pernak J., Syguda A., Mirska I., Pernak A., Nawrot J., Prądyńska A., Griffin S.T., Rogers R.D. Choline-derivative-based ionic liquids. *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 6817–6827.

Synteza i charakterystyka nowych estrokwatów betainy glicynowej

¹ Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

Czwartorzędowe sole amoniowe to związki organiczne zawierające w swojej strukturze dodatnio naładowany atom azotu, do którego przyłączone są różnego rodzaju podstawniki alkilowe. Ich podgrupą są sole bisamoniowe, czyli związki zbudowane z czwartorzędowych atomów azotu, połączonych za pomocą struktury zwanej łącznikiem. W zależności od wspomnianego elementu spajającego dwa bliźniacze jony dodatnie uzyskać można związki charakteryzujące się różnym krytycznym stężeniem micelizacji czy lepkością. Surfactanty gemini stosowane są m.in. jako środki obniżające napięcie powierzchniowe, hydrożele czy środki dezynfekujące. Zważywszy na ich szeroką obecność w przemyśle istotne jest poszukiwanie ich alternatyw, pozwalających ograniczyć generowanie dodatkowych strumieni odpadowych czy też potencjalne długotrwałe odkładanie się w środowisku [1, 2, 3]. Nowe sole bisamoniowe, w strukturze których obecne jest wiązanie estrowe, charakteryzujące się łatwą rozszczepialnością, mogą odznaczać się większą podatnością na rozkład pod wpływem czynników biotycznych i tym samym nie stanowić potencjalnego zagrożenia dla ekosystemów [4]. Źródło takowego ugrupowania stanowić może betaina glicynowa, będąca nietoksycznym surowcem pochodzenia naturalnego.

W toku badań w wyniku reakcji *O*-alkilowania *N,N,N*-trimetyloglicyny otrzymano bisamoniowe estrokwaty betainy z wysokimi wydajnościami, przekraczającymi 90%. Dzięki opracowanej nowatorskiej metodologii syntezy można uniknąć generowania dodatkowych odpadów procesu, jak i stosowania rozpuszczalników niezbędnych w procesach oczyszczania mieszanin poreakcyjnych. Badaniom zostały poddane także czwartorzędowe sole amoniowe z kationem alkilobetainy i anionem bromu, w celu znalezienia potencjalnych zależności pomiędzy obiema grupami związków zawierającymi odpowiednio jedno oraz dwa wiązania estrowe w kationie.



Rys. 1. Struktury otrzymanych czwartorzędowych soli amoniowych (mono i diestków betainy)

* Adres do korespondencji: Adriana Olejniczak, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: adriana.olejniczak@doctorate.put.poznan.pl.

Struktury pochodnych betainy zostały potwierdzone dzięki spektroskopii w ultrafiolecie (UV), podczerwieni (FT-IR), a także za pomocą analizy magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR i ^{13}C NMR). Analiza parametrów fizykochemicznych wykazała, że wszystkie monoestry betainy to ciecze jonowe o temperaturze topnienia poniżej 100°C , natomiast diestry stały się cieczami w zakresie od $144,6$ do $202,0^\circ\text{C}$ (wyjątek stanowiły $[\text{BetC}_4\text{Bet}][\text{MCPA}]_2$ oraz $[\text{BetC}_{10}\text{Bet}][2,4\text{-D}]_2$, dla których niemożliwe było ustalenie temperatur topnienia). Warto nadmienić, że w przypadku soli bisamoniiowych z anionami bromkowymi zauważono spadek procentowej zawartości wody wraz ze zwiększaniem się długości mostka alkilowego, a dla związków z przeciwjonem pochodzącym od kwasów organicznych ustalono największą ilość wody dla $[\text{BetC}_{10}\text{Bet}][2,4\text{-D}]_2$. W przypadku monoesterquatów nie zauważono wyraźnej zależności pomiędzy budową związku a ilością cząsteczek wody obecnych w ich strukturze.

Wartości współczynnika podziału oktanol-woda (K_{OW}), wyznaczone dla soli bisamoniiowych z anionami o aktywności herbicydowej, przyjmowały wartości ujemne, co świadczy o większym powinowactwie tych związków do fazy wodnej. Wysoce prawdopodobne jest zatem ich migrowanie do wód gruntowych i tym samym stanowienie potencjalnego zagrożenia dla organizmów ekosystemów wodnych.

Badania fitotoksyczności analizowanych związków na rzepaku ozimym (*Brassica napus* L.) oraz sorgu cukrowym (*Sorghum saccharatum* L.), w dawkach 10, 100 i 1000 mg/kg suchej ziemi, wykazały większą skuteczność analizowanych substancji w redukcji długości korzenia i łodygi wobec roślin dwuliściennych. Ponadto najlepszą aktywnością herbicydową wykazały się $[\text{BetC}_4\text{Bet}][\text{MCPA}]_2$, a także $[\text{BetC}_{10}\text{Bet}][2,4\text{-D}]_2$, co jest zgodne z przewidywaniami, zważywszy na fakt wykorzystywania ich anionów w powszechnie znanych agrochemikaliach.

Badania zostały częściowo sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki (SONATA 14, nr grantu 2018/31/D/ST5/01057) oraz ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki

LITERATURA

- [1] García M.T., Ribosa I., Kowalczyk I., Pakiet M., Brycki B. Biodegradability and aquatic toxicity of new cleavable betainate cationic oligomeric surfactants. *J. Hazard. Mater.* 2019, 371, 108–114.
- [2] Gabrielska J., Sarapuk J., Przystański S. Investigations of new bis-ammonium salts with potential biological application. *Tenside Surf. Det.* 1994, 31, 296–298.
- [3] Menger F.M., Littau C.A. Gemini-surfactants: synthesis and properties. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1451–1452.
- [4] Mishra S., Tyagi V.K. Esterquats: the novel class of cationic fabric softeners. *J. Oleo Sci.* 2007, 56, 269–276.
- [5] Ślęczka A., Krzywonos M., Wilk M., Durbajło W. Occurrence and role of betaine in living organisms. *Nauk. Przr. Technol.* 2015, 9, 1–12.

Ocena przydatności komercyjnie dostępnych fotokatalizatorów tytanowych do fotokatalitycznej dezynfekcji wody wspomaganej wirującym polem magnetycznym

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej

Ze względu na stale rosnący problem z malejącymi zasobami wody pitnej badane są nowoczesne metody jej oczyszczania. W ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie wykorzystaniem zaawansowanych procesów utleniania (AOP) jako metody dezynfekcji wody. Jednym z zaawansowanych procesów utleniania jest fotokataliza, która nie była dotychczas wykorzystywana w przemyśle, mimo jej dużego potencjału aplikacyjnego. Proces fotokatalityczny inicjowany jest przez promieniowanie elektromagnetyczne o energii równej lub większej od energii przerwy wzbronionej fotokatalizatora. Do najczęściej stosowanych źródeł światła należą wysokoprężne napromienniki nadfioletu, które charakteryzują się wysoką ceną, a tym samym zwiększają koszt prowadzenia takiego procesu. Jednakże fotokataliza może być również prowadzona z wykorzystaniem światła z zakresu widzialnego, np. emitowanego przez diody LED [1, 2]. Inną prostą metodą fizyczną jest oczyszczanie wody z wykorzystaniem pola magnetycznego. W wodzie przemieszczającej się przez magnetyzery następuje zmiana konfiguracji obecnych jonów, co w konsekwencji wpływa na rozpuszczalność, a także zmianę potencjału zeta [3]. Badania sugerują wpływ pola magnetycznego na zmianę ładunków powierzchniowych wody, co zwiększa koagulację i wytrącanie cząstek substancji zgromadzonych w strumieniu oczyszczanej wody [3]. Bakteriobójcze działanie fotokatalizy jest szeroko badanym tematem. W pracach naukowych udowodniono również wpływ pola magnetycznego na właściwości bakteriostatyczne różnych substancji [4, 5]. Połączenie tych dwóch metod stanowi obiecujący sposób na opracowanie nowej metody dezynfekcji wody.

Celem badań była ocena przydatności komercyjnie dostępnych fotokatalizatorów tytanowych do fotokatalitycznej dezynfekcji wody wspomaganej wirującym polem magnetycznym.

Zastosowano dwa modelowe szczepy bakterii Gram-ujemnych *Escherichia coli* K12 (ATCC 29425) i Gram-dodatnich *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 49461) oraz komercyjne fotokatalizatory tytanowe (HomoP25, KRONOClean7000, KRONOClean7050, ST-01, ST-41, anataz Sigma-Aldrich). Określono wpływ synergicznego efektu światła i wirującego pola magnetycznego (WPM) na skuteczność procesu dezynfekcji. Eksperymenty przeprowadzono we własnoręcznie zaprojektowanym i skonstruowanym fotoreaktorze z generatorem wirującego pola magnetycznego. Jako źródło światła zastosowano diody elektroluminescencyjne (LED) emitujące promieniowanie w zakresie widzialnym. Stężenie fotokatalizatora wynosiło $0,1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zastosowano WPM w częstotliwości 25 Hz. Każdy eksperyment trwał 3 h, a próbki pobierano w 0,

* Adres do korespondencji: Oliwia Paszkiewicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: oliwia.paszkiewicz@zut.edu.pl.

1. i 3. godzinie procesu. Wykonano serię rozcieńczeń dziesiętnych, a rozcieńczone roztwory posiano na stałe podłoża odpowiednie dla danego szczepu bakterii. Posiane płytki inkubowano w temperaturze 37°C przez 24 h. W sposób analogiczny przeprowadzono także eksperyment w ciemności. Następnie policzono widoczne kolonie i wyznaczono procent przeżywalności bakterii.

Otrzymane wyniki wskazują, że najlepsze właściwości bakteriostatyczne zarówno wobec bakterii *Escherichia coli*, jak i *Staphylococcus epidermidis* wykazał katalizator HomoP25. Zastosowanie fotokatalizatora HomoP25 spowodowało redukcję liczby bakterii *E. coli* o 30%, a w przypadku *S. epidermidis* redukcja wynosiła 20%. Dla pozostałych badanych katalizatorów redukcja wyniosła ok. 10% redukcji dla obu szczepów. Wyniki eksperymentów prowadzonych w ciemności nie wykazały właściwości toksycznych fotokatalizatorów wobec wykorzystanych szczepów bakteryjnych.

Badania zostały wykonane w ramach projektu PRELUDIUM nr 2021/41/N/ST8/00482, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

LITERATURA

- [1] Tallósy S.P., Janovák L., Ménesi J., Nagy E., Juhász Á., Dékány I. LED-light activated antibacterial surfaces using silver-modified TiO embedded in polymer matrix. *J. Adv. Oxid. Technol.* 2014, 17, 9–16.
- [2] Ochoa Rodríguez P.A., Casuscelli S.G., Elías V.R., Eimer G.A., LED visible-light activated mesoporous TiO₂: a better understanding about carbon role in the photocatalytic performance of solid. *Catal. Today* 2021, 372, 198–210.
- [3] Vaskina I., Roi I., Plyatsuk L., Vaskin R., Yakhnenko O. Study of the magnetic water treatment mechanism. *J. Ecol. Eng.* 2020, 21, 251–260.
- [4] Jabłońska J., Dubrowska K., Gliźniewicz M., Paszkiewicz O., Augustyniak A., Grygorcewicz B., Konopacki M., Markowska-Szczupak A., Kordas M., Dołęgowska B., Rakoczy R. The use of the electromagnetic field in microbial process bioengineering. *Adv. Appl. Microbiol.* 2022, 121, 27–72.
- [5] Markowska-Szczupak A., Wesołowska A., Borowski T., Sołoducha D., Paszkiewicz O., Kordas M., Rakoczy R. Effect of pine essential oil and rotating magnetic field on antimicrobial performance. *Sci. Rep.* 2022, 12, 1–9.

Projektowanie elektrokatalizatora do rozkładu wody na wodór i tlen opartego na fosforku niklu Ni₁₂P₅ i karbonizowanych włóknach celulozowych

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Fizykochemii Nanomateriałów

Problemy środowiskowe związane z energetyką węglową, m.in. zanieczyszczenie powietrza i globalne zmiany klimatyczne, zmuszają nas do poszukiwania nowych, bardziej wydajnych oraz ekologicznych metod pozyskiwania źródeł energii, które pozwolą na zmniejszenie emisji szkodliwego dla środowiska dwutlenku węgla [1].

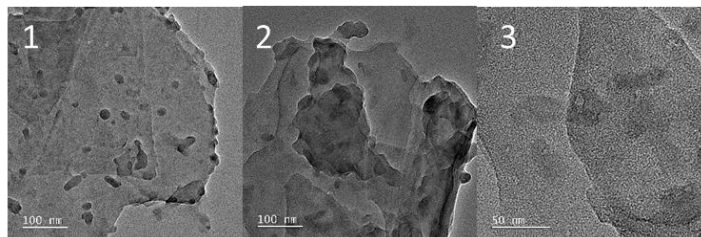
Dobłą alternatywą jest proces elektrochemicznego rozkładu wody na wodór oraz tlen w wyniku reakcji wydzielania wodoru (ang. *hydrogen evolution reaction*, HER) oraz reakcji wydzielania tlenu (ang. *oxygen evolution reaction*, OER). Dotychczasowo stosowane katalizatory, w których wykorzystywano metale szlachetne, są zbyt kosztowne, co ogranicza rozwój takich technologii na szeroką skalę. Dlatego naszym celem jest zastosowanie równie wydajnego bifunkcyjnego elektrokatalizatora, który będzie dobrym zamiennikiem, a jego użycie obniży koszty produkcji, jednocześnie przy takim samym albo niższym nadpotencjale wydzielania tlenu bądź wodoru. Związki oparte na metalach przejściowych (np. tlenki, siarczki, fosforki) wykazują znakomite właściwości elektrokatalityczne w tych reakcjach oraz mają specyficzną strukturę, przez co przyciągają uwagę naukowców [2]. Wykazano, że zastosowanie fosforków tych metali jest obiecującą alternatywą dla metali szlachetnych ze względu na aktywność elektrochemiczną, wysoką przewodność, wysoką stabilność, odporność na korozję, niski koszt oraz powszechne występowanie [1]. Wykazują one charakterystyczną strukturę różniącą się od węglików czy azotków. Fosfor ma dużo większy promień jonowy, w dodatku siła wiązania metal-fosfor jest dużo większa niż w węglkach i azotkach. Co więcej, struktury metali szlachetnych oraz struktura elektronowa fosforków są do siebie zbliżone.

Głównym celem badania było otrzymanie fosforku niklu na podłożu celulozowym oraz sprawdzenie jego właściwości do HER i OER. Celuloza stanowi większość produkowanej na świecie biomasy, a jej koszt jest stosunkowo niewielki, w związku z czym znajduje ona wiele zastosowań. Dodatkowo powierzchnia celulozy z licznymi grupami hydroksylowymi pozwala na jej łatwą modyfikację.

W tej pracy włókna celulozowe zostały skarbonizowane w temperaturze 850°C w atmosferze argonu oraz poddane procesowi aktywacji z KOH w celu uzyskania dużej powierzchni właściwej. Stosunek masowy karbonizowanej próbki oraz KOH wynosił 1:4. Otrzymany materiał charakteryzuje się dużymi, kilkuwarstwowymi płatkami o amorficznej budowie o wysokiej

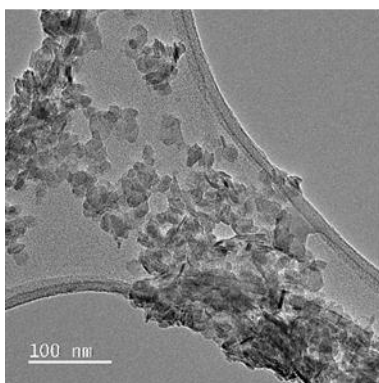
* Adres do korespondencji: Karolina Pietrusewicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 45, 1/35, 70-311 Szczecin, Polska, e-mail: pk53621@zut.edu.pl.

powierzchni właściwej (rys. 1). Tak otrzymany materiał został użyty jako platforma węglowa do osadzania fosforków niklu w kolejnym etapie.

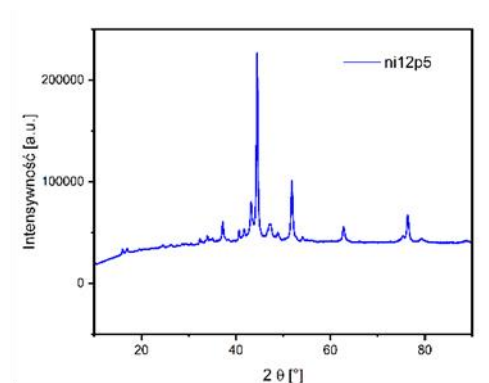


Rys. 1. Zdjęcia z TEM nanocelulozy

Syntezę fosforków niklu rozpoczęto od otrzymania prekursora – wodorotlenku niklu poprzez ogrzewanie w temperaturze 100°C pod chłodnicą zwrotną azotanu niklu ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) z wodorotlenkiem sodu (NaOH). Następnie wysuszono oraz wykonano analizę pod TEM (rys. 2). Do otrzymanego produktu dodano podfosforyn sodu ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) w stosunku 1:5 i ogrzewano w piecu w temperaturze 500°C w atmosferze gazu obojętnego. Po wystudzeniu do temperatury pokojowej przemyto produkt wodą w celu usunięcia nieprzereagowanych soli oraz wysuszono. Otrzymaną próbkę zbadano przy pomocy XRD (rys. 3) w celu wykonania precyzyjnej analizy jakościowej faz występujących w próbce.



Rys. 2. Zdjęcie z TEM prekursora $\text{Ni}(\text{OH})_2$



Rys. 3. Analiza XRD fosforku niklu

Otrzymane fosforki niklu naniesiono na matrycę nanocelulozową i wykorzystano do reakcji HER i OER, co dało obiecujące wyniki. Badania nad poszczególnymi etapami są kontynuowane w celu udoskonalenia metody.

Badania zostały wykonane w ramach grantu nr 2021/41/N/ST5/03202, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

LITERATURA

- [1] Jiayuan L., Jing L., Xuemei Z., Zhaoming X., Wei G., Yuanyuan M., Yongquan Q. Highly efficient and robust nickel phosphides as bifunctional electrocatalysts for overall water-splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 10826–10834.
- [2] Li C., Gao H., Wan W., Mueller T. Mechanisms for hydrogen evolution on transition metal phosphide catalysts and a comparison to Pt(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, 21, 24489–24498.

Modyfikacja ibuprofenu pochodnymi glicyny w celu zwiększenia rozpuszczalności w wodzie substancji aktywnej

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych

Ibuprofen, tj. kwas 2-(*p*-izobutylofenylo)propionowy, jest jednym z najpowszechniej stosowanych niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ). Charakteryzuje się niską rozpuszczalnością w wodzie, co w dużym stopniu wpływa na jego zmniejszoną biodostępność i efektywność działania. Aby poprawić rozpuszczalność w wodzie, jest on poddawany modyfikacji. Jednym z najprostszych sposobów modyfikacji, stosowanych w przypadku kwasów karboksylowych, jest przekształcenie w sole. Przeciwnionami mogą być kationy nieorganiczne lub organiczne. Ważną grupą związków wykorzystywanych w tym celu są aminokwasy. Pełnią one ważną rolę w prawidłowym funkcjonowaniu organizmu, a ich zastosowanie w lekach jest bezpieczne dla zdrowia i akceptowalne farmaceutycznie. Otrzymanie takich połączeń skutkuje zwykle poprawą rozpuszczalności substancji aktywnej, a co za tym idzie – lepszą biodostępnością.

Niniejsza praca dotyczy modyfikacji (S)-ibuprofenu przy pomocy aminokwasów: glicyny (Gly) i jej pochodnych – sarkozyny (Sar) i dimetyloglicyny (DMG) oraz ich estrów etylowych, a także określenia wpływu rodzaju modyfikatora na właściwości fizykochemiczne i rozpuszczalność w wodzie substancji aktywnej. Modyfikację prowadzono poprzez ucieranie równomolowych ilości substratów w moździerzu z dodatkiem niewielkich ilości rozpuszczalnika lub bez dodatku rozpuszczalnika.

W wyniku modyfikacji otrzymano dwie sole ibuprofenu z aminokwasami (sarkozyną i dimetyloglicyną) oraz trzy sole z estrami etylowymi glicyny, sarkozyny i dimetyloglicyny. Przy pomocy metod spektroskopowych NMR oraz FT-IR potwierdzono, że otrzymane związki mają budowę jonową. W przypadku modyfikacji ibuprofenu przy pomocy glicyny nie uzyskano soli, a jedynie mieszaninę fizyczną wyjściowych substratów, co potwierdzono przy użyciu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) oraz analizy skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC).

(S)-Ibuprofeniany sarkozyny i *N,N*-dimetyloglicyny oraz (S)-ibuprofenian estru etylowego glicyny były ciałami stałymi o temperaturach topnienia wyższych niż ibuprofen. Natomiast (S)-ibuprofeniany estrów etylowych sarkozyny i *N,N*-dimetyloglicyny były cieczami, które w temperaturach niższych od 0°C stawały się ciałami szklistymi. Ibuprofeniany estrów Gly, Sar i DMG można zaliczyć do aktywnych farmaceutycznie cieczy jonowych (API-ILs) z uwagi na potwierdzoną budowę jonową i temperaturę topnienia poniżej 100°C.

Wyznaczono rozpuszczalność w wodzie (S)-ibuprofenu oraz otrzymanych produktów jego modyfikacji, wykorzystując wysokosprawną chromatografię cieczową do określenia stężenia substancji aktywnej w roztworze. Wszystkie otrzymane produkty miały lepszą rozpuszczalność

* Adres do korespondencji: Natalia Podolak, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: pn45694@zut.edu.pl.

w porównaniu z ibuprofenem. Stężenie (S)-ibuprofenu w wodzie po jego modyfikacji Sar i DMG wzrosło dwukrotnie w stosunku do niezmodyfikowanego kwasu. Natomiast w przypadku modyfikacji estrami etylowymi glicyny, sarkozyny i dimetyloglicyny rozpuszczalność wzrosła od 100 do prawie 200 razy.

Otrzymywanie sfer węglowych modyfikowanych aminosilanami oraz ich zastosowanie w procesie usuwania CO₂

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

W trakcie ostatnich 70 lat obserwuje się ciągle wzrost stężenia CO₂ w atmosferze. Jest to związane z silnie rozwijającym się przemysłem. Spalanie paliw kopalnych stało się podstawowym źródłem energii, a idąca za tym emisja CO₂ stanowi największą część emisji tego gazu ze źródeł antropogenicznych [1, 2]. Jest to poważne zagrożenie dla ekosystemu, gdyż zwiększenie stężenia CO₂ powoduje zachwianie równowagi występującej w naturze i prowadzi do nieodwracalnych zmian klimatycznych. W celu złagodzenia tej sytuacji na świecie opracowywane są technologie umożliwiające zmniejszenie stężenia CO₂ w atmosferze. Wśród nich wyróżnić można technologie CCS (ang. *carbon capture and storage*), które polegają na wychwytywaniu CO₂ i składowaniu go, oraz technologie CCU (ang. *carbon capture and utilization*), w których po wychwyceniu CO₂ następuje jego utylizacja [3].

Jedną z metod wychwytywania CO₂ jest adsorpcja tego gazu na sferach węglowych. W celu polepszenia właściwości tego materiału na świecie prowadzone są badania nad modyfikacjami, które mają na celu m.in. poprawę zdolności sorpcyjnych sfer [4].

W pracy omówiono otrzymywanie sfer węglowych przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody Stöbera. Jako substraty wykorzystano rezorcynę i formaldehyd oraz wodę amoniakalną, która stanowi katalizator reakcji polikondensacji [5]. Otrzymany w wyniku reakcji materiał wysuszono i następnie poddano karbonizacji w 350 i 700°C w atmosferze argonu. Przygotowane sfery węglowe poddano modyfikacji metodą solwotermalną przy użyciu 3-aminopropylotrietylosilanu (APTES) w temperaturze 120°C w autoklawie. Manipulowano stężeniem użytej aminy (50, 100, 150, 200 mmol/l) oraz czasem trwania procesu modyfikacji w autoklawie ciśnieniowym (4, 8 i 12 h).

Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) potwierdzono skuteczność zmodyfikowanej metody Stöbera w procesie otrzymywania sfer węglowych. Średnice otrzymanych sfer wynosiły ok. 450 nm. Stwierdzono także, że przeprowadzenie modyfikacji solwotermalnej nie powoduje zmian w strukturze ani w wyglądzie modyfikowanego materiału. Średnica sfer również nie uległa zmianie. Na podstawie analizy XRD potwierdzono amorficzną budowę sfer. Analiza FTIR dostarczyła informacji o składzie chemicznym badanych materiałów. Zidentyfikowano grupy charakterystyczne dla sfer węglowych (–CH, C=C, –OH, C–O), ale nie zaobserwowano charakterystycznych pasm pochodzących od APTES ze względu na stosunkowo niskie stężenie aminy użytej podczas procesu modyfikacji sfer węglowych. Przeprowadzenie analizy elementarnej pozwoliło na stwierdzenie, że otrzymane materiały węglowe składały się

* Adres do korespondencji: Marta Prochowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: pm47682@zut.edu.pl.

w ok. 91–95% mas. z węgla, co potwierdzono podczas analizy termogravimetrycznej (ubytek masy w zakresie 380–700°C z maksimum przy 590°C wynosił ok. 94%) oraz w ok. 3% z azotu, który pochodził od wody amoniakalnej stosowanej podczas syntezy sfer. W niemodyfikowanych sferach węglowych nie stwierdzono obecności krzemu, podczas gdy w materiałach modyfikowanych zaobserwowano niewielką ilość tego pierwiastka (do ok. 0,5% mas.).

Na podstawie analizy pojemności adsorpcyjnej względem CO₂ stwierdzono, że największą zdolnością adsorpcji tego gazu charakteryzowały się niemodyfikowane sfery węglowe. Najwyższą wartość tego parametru, wynoszącą 3,23 mmol/g, osiągnięto podczas analizy w 0°C. Przeprowadzona modyfikacja spowodowała zmniejszenie zdolności adsorpcji sfer do ok. 2,90 mmol/g w 0°C, czyli o ok. 0,2–0,3 mmol/g sorbentu. Wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu sorpcji o kolejne 10°C (do 60°C włącznie) występował praktycznie stały spadek pojemności sorpcyjnej – o ok. 0,3 mmol/g. Nie zaobserwowano zależności pomiędzy czasem prowadzenia modyfikacji, natomiast wraz ze wzrostem stężenia zastosowanej aminy pojemność sorpcyjna nieznacznie malała (od 2,95 mmol/g dla próbki modyfikowanej APTES o stężeniu 50 mmol/l do 2,80 mmol/g dla próbki modyfikowanej APTES o stężeniu 200 mmol/l). Po przeprowadzeniu niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu zauważono, że wzrost stężenia aminy powoduje niewielki spadek objętości mikro- i ultramikroporów w modyfikowanych sferach. Świadczy to o częściowym blokowaniu tych porów przez cząsteczki APTES. Można stwierdzić, że parametry te są determinujące w przypadku adsorpcji CO₂ na otrzymanych sorbentach.

Prezentowane badania były wspierane przez projekt Szkoła Orłów ZUT, koordynowany przez dr. hab. inż. Piotra Sulikowskiego, prof. ZUT, w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki (Grant nr MNiSW/2019/391/DIR/KH, POWR.03.01.00-00- P015/18), współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, kwota dofinansowania 2 634 975,00 zł.

Badania zostały sfinansowane ze środków Mechanizmu Finansowego EOG/ Norweskiego Mechanizmu Finansowego na lata 2014–2021 za pośrednictwem Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach grantu nr NOR/POLNORCCS/PhotoRed/ 0007/2019-00.

LITERATURA

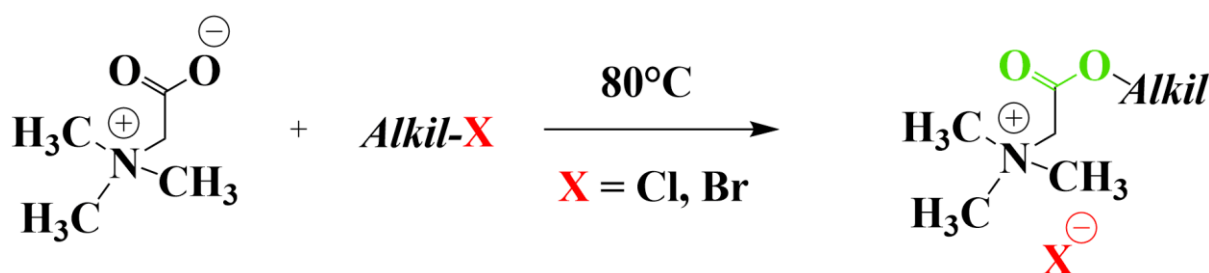
- [1] Ritchie H., Roser M., Rosado P. CO₂ and greenhouse gas emissions, <https://ourworldindata.org/atmospheric-concentrations>, 2020 (dostęp: 20.03.2023).
- [2] Overview of greenhouse gases, <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases#carbon-dioxide> (dostęp: 20.03.2023).
- [3] Godin J., Liu W., Ren S., Xu C.C. Advances in recovery and utilization of carbon dioxide: A brief review. J. Environ. Chem. Eng. 2021, 9, 105644.
- [4] Osman A.I., Hefny M., Abdel Maksoud M.I., Elgarahy A.M., Rooney D.W. Recent advances in carbon capture storage and utilization technologies: a review. Environ. Chem. Lett. 2021, 19, 797–849.
- [5] Narayanan B., Deshmukh S.A., Shrestha L.K., Ariga K., Pol V.G., Sankaranarayanan S.K. Cavitation and radicals drive the sonochemical synthesis of functional polymer spheres. Appl. Phys. Lett. 2016, 109, 041901.

Udoskonalanie efektywności procesu otrzymywania przyjaznych dla środowiska surfaktantów kationowych pochodzących od betainy glicynowej

¹ Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

W związku z koniecznością ograniczania negatywnego wpływu nowych procesów chemicznych na środowisko naturalne nowe substancje chemiczne powinny być otrzymywane z substratów z odnawialnych źródeł naturalnych i muszą charakteryzować się wysoką biodegradowalnością. Ponadto ich synteza powinna odbywać się z użyciem nietoksycznych mediów reakcyjnych, których można używać ponownie [1]. Atrakcyjnym i tanim surowcem spełniającym te zasady jest betaina glicynowa, która stanowi ponad 25% masy odpadów w produkcji cukru z buraków cukrowych. Jest to substancja w pełni biodegradowalna i nietoksyczna, wykazująca znaczący potencjał jako źródło wielofunkcyjnych związków jonowych o zróżnicowanym typie aktywności [2].

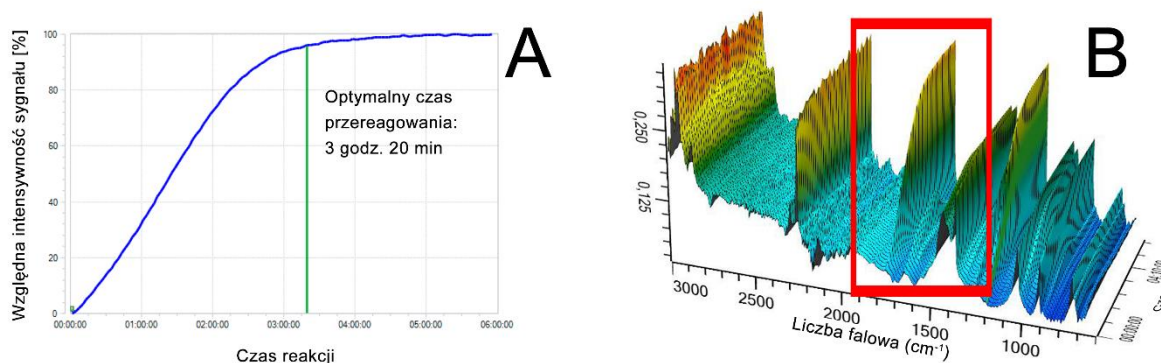
Poprzez przyłączenie podstawnika alkilowego do grupy karboksylanowej w zwitterjonie betainy glicynowej możliwe jest otrzymanie czwartorzędowych soli amoniowych zawierających grupę estrową (tzw. esterquatów). Zdolność uzyskanych betainianów alkilu do hydrolizy generującej substancje niskotoksyczne sprawia, że użytkowanie tych substancji nie zanieczyszcza środowiska naturalnego [3]. Co więcej, odpowiednio długi podstawnik alkilowy warunkuje możliwość użycia alkilowych estrów betainy jako przyjaznych środowisku środków myjąco-dezynfekujących. Opisane wcześniej w literaturze metody syntezy estrów betainy wymagały użycia toksycznych odczynników takich jak chlorek tionylu bądź chloroform [4]. Dopiero w 2020 r. Niemczak i współpracownicy opracowali jednoetapową, wysoce wydajną (>85%) i bezpieczną metodę syntezy estryfikowanych pochodnych betainy polegającą na O-alkilowaniu zwitterjonu z użyciem 1-halogenoalkanów (rys. 1) [3].



Rys. 1. O-alkilowanie betainy glicynowej, w wyniku którego powstają przyjazne środowisku surfaktanty z grupy esterquatów

^{*} Adres do korespondencji: Tomasz Rzemieniecki, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 61-131 Poznań, Polska, e-mail: tomasz.rzemieniecki@put.poznan.pl.

O-alkilowanie według opisanej metody jest czasochłonne (>24 h) i wymaga zastosowania dużego nadmiaru molowego 1-halogenoalkanu (25%), dlatego też podjęto próbę ulepszenia procesu i ustalenia korzystniejszych warunków syntezy. Dzięki zastosowaniu intensywnej homogenizacji układu reakcyjnego w podwyższonej temperaturze (80°C) możliwe było uzyskanie betainianów alkilowych z wydajnością sięgającą 99% w czasie krótszym niż 6 h. Analizę procesu przeprowadzono za pomocą reaktora EasyMax™ 102 wyposażonego w spektrometr FTIR analizujący skład mieszaniny reakcyjnej w trakcie prowadzenia procesu (rys. 2).



Rys. 2. Wzrost stężenia betainianu oktylu w mieszaninie reakcyjnej (A) oraz zmiany widma FTIR układu reakcyjnego w czasie (B) – widoczny przyrost pasma pochodzącego od ugrupowania estrowego

Optymalizacja O-alkilowania betainy umożliwia skrócenie procesu i zmniejszenie kosztów syntezy, a także ograniczenie nakładów energetycznych, jak i negatywnego wpływu na środowisko. Dzięki temu łatwiejsze będzie także przeskalowanie procesu umożliwiające otrzymanie betainianów alkilu na skalę wielokolaboracyjną i przemysłową.

LITERATURA

- [1] Ruiz-Mercado G., Cabezas H. Sustainability in the design, synthesis and analysis of chemical engineering processes. Elsevier, 2019.
- [2] Ahmad R., Lim C.J., Kwon S.-Y. Glycine betaine: a versatile compound with great potential for gene pyramiding to improve crop plant performance against environmental stresses. Plant Biotechnol. Rep. 2013, 7, 49–57.
- [3] Niemczak M., Sobiech Ł., Grzanka M. Iodosulfuron-methyl-based herbicidal ionic liquids comprising alkyl betainate cation as novel active ingredients with reduced environmental impact and excellent efficacy. J. Agr. Food Chem. 2020, 68, 13661–13671.
- [4] Sievänen K., Kavakka J., Hirsilä P., Vainio P., Karisalmi K., Fiskari J., Kilpeläinen I. Cationic cellulose betainate for wastewater treatment. Cellulose 2015, 22, 1861–1872.

Ocena właściwości antyoksydacyjnych ekstraktów alkoholowych żmijowca zwyczajnego

¹ Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej PUM

² Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Zdrowiu, Katedra i Zakład Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej

Echium vulgare L., znany powszechnie jako żmijowiec zwyczajny, to dwuletnia roślina pierwotnie pochodząca z basenu Morza Śródziemnego, która rozprzestrzeniła się i udomowiła w Afryce, Ameryce, Azji, Europie czy Oceanii. Swoją nazwę zawdzięcza wystającym z korony pręcikom, przypominającym język węża. Żmijowiec nie konkuruje z innymi roślinami uprawnymi, a wręcz przeciwnie, służy jako żywiciel zastępczy dla patogenów grzybowych, dzięki zawartości pirolizydynowych alkaloidów, przez co jest intensywnie wykorzystywany w farmacji jako roślina lecznicza. Obecność wspomnianych alkaloidów działa kojąco i wyciszająco na układ nerwowy, dlatego roślina jest szeroko wykorzystywana w leczeniu stanów rozdrażnienia, lęku, długotrwałej depresji czy niepokoju. W składzie znajdziemy również takie składniki jak krzemionka, śluzy, garbniki, olejki eteryczne czy alantoinę. Ze względu na obecność tej ostatniej żmijowiec może być również wykorzystywany w celu poprawy elastyczności skóry, przyspieszenia gojenia się ran czy w celu oczyszczenia naskórka.

Celem pracy była ocena aktywności antyoksydacyjnej oraz całkowitej zawartości polifenoli wyciągów alkoholowych żmijowca zwyczajnego.

Do badań wykorzystano surowiec pochodzący ze stanu naturalnego i wysuszony w temperaturze pokojowej. Ekstrakty otrzymano przy zastosowaniu metody ekstrakcji wspomaganiej ultradźwiękami, natomiast jako rozpuszczalniki wykorzystano metanol, etanol, propan-1-ol i propan-2-ol w trzech stężeniach 40%, 70% i nierozcieńczony. Aktywność antyoksydacyjną zbadano metodą DPPH i ABTS, natomiast całkowitą zawartość polifenoli metodą Folina–Ciocâlțeu.

Najwyższą aktywność przeciwutleniającą oznaczoną metodą ABTS stwierdzono dla ekstraktu ze żmijowca w 70-procentowym (v/v) propan-1-olu po 30-minutowej ekstrakcji – $6,64 \pm 0,35$ mmol troloksu/dm³, a także dla ekstraktów w 40-procentowym (v/v) etanolu – $5,90 \pm 0,08$ oraz $5,76 \pm 1,18$ mmol troloksu/dm³ odpowiednio po 30- i 60-minutowej ekstrakcji. Najmniej efektywnymi jako ekstrahenty okazały się nierozcieńczone alkohole. W przypadku metody DPPH najwyższą aktywność zaobserwowano dla wyciągu w 40-procentowym (v/v) metanolu po ekstrakcji trwającej 30 minut – $6,42 \pm 0,05$ mmol troloksu/dm³ oraz dla ekstraktów w 40-procentowym (v/v) i 70-procentowym (v/v) etanolu – odpowiednio $5,84 \pm 0,07$ oraz $5,73 \pm 0,11$ mmol troloksu/dm³ po 60-minutowej ekstrakcji. Podobnie jak w przypadku poprzedniej metody najmniej efektywnymi ekstrahentami okazały się nierozcieńczone alkohole. Najwyższą

* Adres do korespondencji: Julia Serafin, Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Zdrowiu, Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej PUM, ul. Powstańców Wlkp. 72, 70-111 Szczecin, Polska, e-mail: julser04@gmail.com.

zawartość całkowitych polifenoli stwierdzono w ekstraktach sporządzonych w rozcieńczonym propan-1-olu. Również w przypadku tej metody stężone alkohole okazały się w większości najmniej skutecznymi rozpuszczalnikami.

Otrzymane wyniki dowodzą, że alkoholowe ekstrakty z żmijowca zwyczajnego (*Echium vulgare* L.) cechują się wysokim potencjałem przeciwutleniającym i można rozważyć ich zastosowanie w preparatach anti-aging stosowanych w kosmetologii.

Zastosowanie celulozy bakteryjnej jako substancji pomocniczej do doustnego systemu dostarczania leków

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Biotechnologii i Hodowli Zwierząt, Katedra Mikrobiologii i Biotechnologii

Celuloza bakteryjna (CB) to biopolimer wytwarzany przez niepatogenne bakterie, które naturalnie występują w środowisku [1]. Ze względu na unikatowe właściwości takie jak biokompatybilność, wysoka wytrzymałość mechaniczna oraz plastyczność znalazła ona zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, m.in. w medycynie czy farmacji. Jednym z możliwych zastosowań CB jest wykorzystanie jej jako substancji pomocniczej w tabletkach, co może pomóc w sytuacji, gdy stosowanie innych substancji (np. sacharozy, glukozy) jest ograniczone w niektórych jednostkach chorobowych.

Celem pracy było przygotowanie oraz scharakteryzowanie tabletek na bazie CB jako nośnika do doustnego podawania antybiotyków.

Przy użyciu standardowej tabletkarki przygotowano tabletki o masie 200 mg na bazie CB jako substancji pomocniczej oraz amoksycyliny (10, 20 i 30 mg). Oceniono właściwości fizykochemiczne tabletek takie jak wytrzymałość, rozpuszczalność i chłonność. Szybkość uwalniania leku oceniono w symulowanym soku żołądkowym (pH 2 oraz pH 3,5) i solach żółciowych (pH 5 oraz pH 7) podczas 4-godzinnej inkubacji w 37°C. Ilość uwolnionego antybiotyku oceniono spektrofotometrycznie. Wyniki porównano z tabletkami zawierającymi jako substancję pomocniczą skrobię pszenną, laktozę, maltozę, agar oraz gumę guar.

Tabletki na bazie CB wykazały najlepsze właściwości fizykochemiczne i najmniejszą szybkość uwalniania antybiotyków w porównaniu z innymi testowanymi substancjami. Na podstawie krzywej wzorcowej zależności absorbancji od stężenia amoksycyliny w solach żółciowych oraz soku żołądkowym udało się określić stężenie antybiotyku w czasie 4 h inkubacji tabletek. Najlepsza rozpuszczalność dla tabletek na bazie CB mieści się w zakresie między 3,5 a 5 pH. Niezależnie od użytego roztworu oraz rodzaju tabletki dodatek koralików symulujących treść układu pokarmowego diametralnie zmieniał rozpuszczalność tabletki i w obu badanych cieczach po 4 h inkubacji rozpuszczalność wynosiła 90–100%. Potencjalnie CB może być stosowany w systemie doustnego dostarczania leków, zwłaszcza w przypadkach, gdy wymagane jest długie i stabilne uwalnianie substancji czynnej.

LITERATURA

- [1] Wasim M., Mushtaq M., Khan S., Salam A. An overview of synthesized bacterial cellulose nanocomposites for biomedical applications. *J. Sci. Tech. Res.* 2020, 27, 20653–20656.

* Adres do korespondencji: Klaudia Snopek, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Biotechnologii i Hodowli Zwierząt, al. Piastów 45, 71-068 Szczecin, Polska, e-mail: klau-diasnopek1993@gmail.com.

Aktywność antyoksydacyjna ekstraktów z owoców i liści dwóch odmian pomidorów

¹ Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej PUM

² Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Zdrowiu, Katedra i Zakład Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej

Wolne rodniki powstają podczas wielu reakcji zachodzących w organizmie człowieka. Nadmiar reaktywnych form tlenu (RFT), do których oprócz wolnych rodników tlenowych należą także nadtlenek wodoru i tlen singletowy, może powodować wiele uszkodzeń. Rodnik hydroksylowy OH• jest jednym z najbardziej agresywnych rodników. Ma on charakter hydrofobowy. Atakując łańcuch DNA, może spowodować jego pęknięcie, modyfikację zasad purynowych, a także tworzyć inne wiązania. Rodniki to atomy lub cząsteczki, które posiadają na ostatnim orbitalu przynajmniej jeden wolny, niesparowany elektron. Czynniki środowiskowe, do których należy m.in. promieniowanie UV, dym tytoniowy, ozon, różnorodne substancje chemiczne oraz zanieczyszczenia powietrza, również mają wpływ na pojawienie się wolnych rodników. Antyoksydanty są związkami chemicznymi, do których zaliczamy m.in. witaminy i enzymy. Mogą odgrywać istotną rolę w profilaktyce przedwczesnego starzenia się skóry oraz chorób cywilizacyjnych. Na zachodzące procesy degeneracyjne w komórkach ma wpływ promieniowanie ultrafioletowe UVA (320–400 nm) i UVB (290–320 nm) [1, 2].

Przeciwutleniacze są związkami eliminującymi wolne rodniki z organizmu. Dlatego też, aby zachować zdrowie i ograniczyć szkodliwy wpływ działania środowiska, niezbędne są zarówno antyoksydanty dostarczane z dietą, jak i stosowane zewnętrznie. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono ocenę aktywności antyoksydacyjnej w ekstraktach z owoców i liści różnych odmian pomidorów.

Do badań wykorzystano świeże liście oraz dojrzałe owoce dwóch odmian pomidorów, Black Cherry oraz Daniela 144. Liście zostały rozdrobnione ręcznie na mniejsze kawałki, natomiast dojrzałe owoce zostały zblendowane w całości. Wykorzystane surowce roślinne do momentu użycia przechowywane były w suchym miejscu w temperaturze pokojowej. Ekstrakty sporządzono przy użyciu czterech różnych rozpuszczalników (metanolu, etanolu, alkoholu izopropylowego i alkoholu n-propylowego) w stężeniach 40%, 70%, 99% (etanol 96%) (v/v). Wyciągi przyrządzono zaliczaną do zielonych technik metodą ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami w ciągu 15, 30 i 60 min. Otrzymane ekstrakty po oddzieleniu resztek materiału roślinnego metodą filtracji przez sączki z bibuły filtracyjnej do momentu pomiaru przechowywano w plastikowych probówkach w zaciemnionym miejscu. Zbadano aktywność antyoksydacyjną wszystkich ekstraktów metodą DPPH i ABTS.

* Adres do korespondencji: Weronika Sroka, Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Zdrowiu, Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej PUM, ul. Powstańców Wlkp. 72, 70-111 Szczecin, Polska, weronikasroka97@gmail.com.

Metoda DPPH jest metodą opierającą się na reakcji redukcji syntetycznego rodnika DPPH. Jego zawartość jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia antyoksydantu w badanej próbce. Jako wzorzec stosowano kwas askorbinowy (KA).

Aktywność antyoksydacyjną, oznaczoną techniką DPPH oraz ABTS, wyrażono jako procent zmiatania wolnego rodnika %RSA [3, 4].

Badany materiał charakteryzował się zróżnicowaną aktywnością antyoksydacyjną, uzależnioną przede wszystkim od surowca, zastosowanego rozpuszczalnika i od czasu ekstrakcji. Świeże liście pomidorów Daniela 144 wykazują największą aktywność antyoksydacyjną oznaczoną metodą DPPH – dla ekstraktu w 40-procentowym n-propanolu uzyskanym po godzinnej ekstrakcji – $72,9 \pm 0,4\%$ RSA. W przypadku dojrzałych owoców pomidorów największą aktywnością przeciwutleniającą charakteryzuje się odmiana Black Cherry. Najwyższą aktywność oznaczoną metodą DPPH stwierdzono dla ekstraktu w 99-procentowym metanolu po 60-minutowej ekstrakcji – $35,5 \pm 0,7\%$ RSA, natomiast w przypadku liści tej odmiany najwyższą aktywność wykazywał analogicznie otrzymany ekstrakt w tym samym rozpuszczalniku $69,9 \pm 1,0\%$ RSA. Najlepszym ekstrahentem w metodzie DPPH okazał się metanol, szczególnie w stężeniu 99% (v/v), a w przypadku metody ABTS najlepszym ekstrahentem był n-propanol, zwłaszcza w stężeniu 40% (v/v), a najbardziej efektywny czas ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami wynosił 60 min.

Zawartość związków o potencjale antyoksydacyjnym jest wyższa w świeżych liściach niż w owocach. Można zatem rozważyć wykorzystanie tego surowca do otrzymywania produktów o korzystnych właściwościach przeciwutleniających.

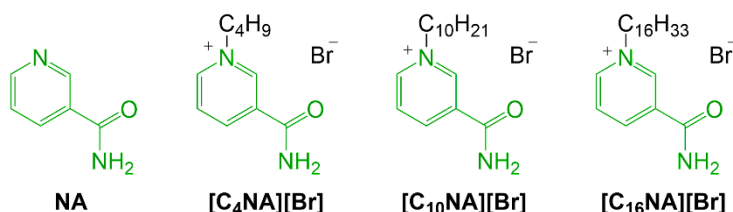
LITERATURA

- [1] Nowak A., Zielonka J., Turek M., Klimowicz A. Wpływ przeciwutleniaczy zawartych w owocach na proces fotostarzenia się skóry. *Post. Fitoter.* 2014, 15, 94–99.
- [2] Muzykiewicz A., Zielonka-Brzezicka J., Klimowicz A., Florkowska K. Jarząg pospolity (*Sorbus aucuparia* L.) jako źródło składników o potencjalnym działaniu antyoksydacyjnym – porównanie właściwości przeciwutleniających ekstraktów z liści, kwiatów i owoców. *Probl. Hig. Epidemiol.* 2017, 98, 125–132.
- [3] Sroka W., Zielińska K., Kucharski Ł., Klimowicz A. Właściwości ekstraktów z orzecha laskowego (*Corylus avellana* L.) możliwe do wykorzystania w kosmetologii. VI Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Streszczenia. Red. Lendzion-Bieluń Z., Moszyński Ł. Wydaw. ZUT, 2021.
- [4] Nowak A., Cybulska K., Makuch E., Kucharski Ł., Różewicka-Czabańska M., Prowans P., Czapla N., Bargiel P., Petriczko J., Klimowicz A. In vitro human skin penetration, antioxidant and antimicrobial activity of ethanol-water extract of fireweed (*Epilobium angustifolium* L.). *Molecules*, 2021, 26, 329.

Synteza i analiza ekotoksyczności czwartorzędowych soli amoniowych otrzymanych z witaminy B₃ – porównanie wyników obliczonych z użyciem modeli QSAR z wynikami eksperymentalnymi

¹ Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska

W ostatnich latach czwartorzędowe sole amoniowe na bazie nikotynamidu, powszechnie znanego jako witamina B₃, znalazły zastosowanie jako potencjalne środki bakterio- i grzybobójcze oraz adjuwanty [1–4]. Jednak bezpośredni wpływ tego typu związków na funkcjonowanie ekosystemów wodnych pozostaje nieznany. Jako przykładowe związki do oszacowania rzeczonego wpływu wybrano trzy produkty alkilowania nikotynamidu: bromki 1-alkilo-3-karbamoilopirydyniowe z podstawnikami: butylowym, decylovym i heksadecylovym, mając na celu określenie wpływu krótkiego, średniego i długiego łańcucha alkilowego w kationie na toksyczność wodną. Związki otrzymano w reakcji N-alkilowania nikotynamidu bromkami alkilowymi w n-propanolu zgodnie z literaturą (rys. 1) [1], a ich tożsamość potwierdzono, porównując z literaturą [1] temperatury topnienia oraz widma FT-IR i UV.



Rys. 1. Struktury chemiczne badanych związków wraz z ich nazwami kodowymi

Symulacje wykonane przy użyciu modeli QSAR pozwoliły określić potencjalną toksyczność w stosunku do ryb, zielonych alg i dafnii wraz z podatnością na biodegradację. Zarówno nikotynamid, jak i jego pochodną o najkrótszym łańcuchu można uznać za nietoksyczne zgodnie z kryteriami GHS (Global Harmonised System), natomiast sole z podstawnikiem średnim i najdłuższym zaliczono do klasy toksyczności ostrej II. Ustalenia te zostały następnie skonfrontowane z wynikami eksperymentalnymi.

Do wstępnej oceny toksyczności posłużono się modelami ECOSAR (Ecological Structure Activity Relationships) opracowanymi przez US EPA (United States Environmental Protection Agency), zawartymi w programie ECOSAR 2.2. Toksyczność wodną wyznaczono wobec:

1. Alg zielonych (*Chlorella Vulgaris*) zakupionych z Kolekcji Kultur Alg Uniwersytetu w Getyndze według normy OECD 201 przy jednorazowym dodatku badanej substancji. Jako medium użyto BASAL medium dostarczonego przez InventioLab P.S.A. Test trwał 72 h przy

^{*} Adres do korespondencji: Witold Stachowiak, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 61-131 Poznań, Polska, e-mail: witold.stachowiak@doctorate.put.poznan.pl.

ciągłym mieszaniu i oświetleniu 24/0. Pomiaru stężenia alg dokonano, mierząc absorbancję światła widzialnego o długości fali 688 nm na drodze 10 cm roztworu w 3 powtórzeniach.

2. Daphnii (*Daphnia magna*) dostarczonych przez InventioLab P.S.A. wraz z medium, według normy OECD 202. Organizmy w wieku do 24 h w chwili rozpoczęcia były nakarmione spiruliną, a medium napowietrzone. Badanie prowadzono w 4 powtórzeniach po 5 organizmów na stężenie. Po 24 h i 48 h sprawdzono wzrokowo ilość unieruchomionych organizmów.

Zarówno nikotynamid (NA), jak i [C4NA][Br] okazały się nietoksyczne, pozostałe zaś związki wykazały toksyczność pozwalającą zaklasyfikować je do kategorii II. Niemniej jednak wszystkie syntetyzowane sole wykazują nie tylko brak potencjału do bioakumulacji, ale także są potencjalnie mniej toksyczne niż ich w pełni syntetyczne analogi.

Podsumowując, nikotynamid jest nietoksyczny wobec badanych organizmów wodnych, jednak wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego i nadaniem właściwości powierzchniowych jego pochodne wykazują toksyczność wobec organizmów wodnych, która jest jednak o klasę niższa od analogicznych, w pełni syntetycznych surfaktantów, jak bromek heksadecylopirydyniowy czy heksadecylotrimetyloamoniowy [2].

Badania sfinansowano ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki.

LITERATURA

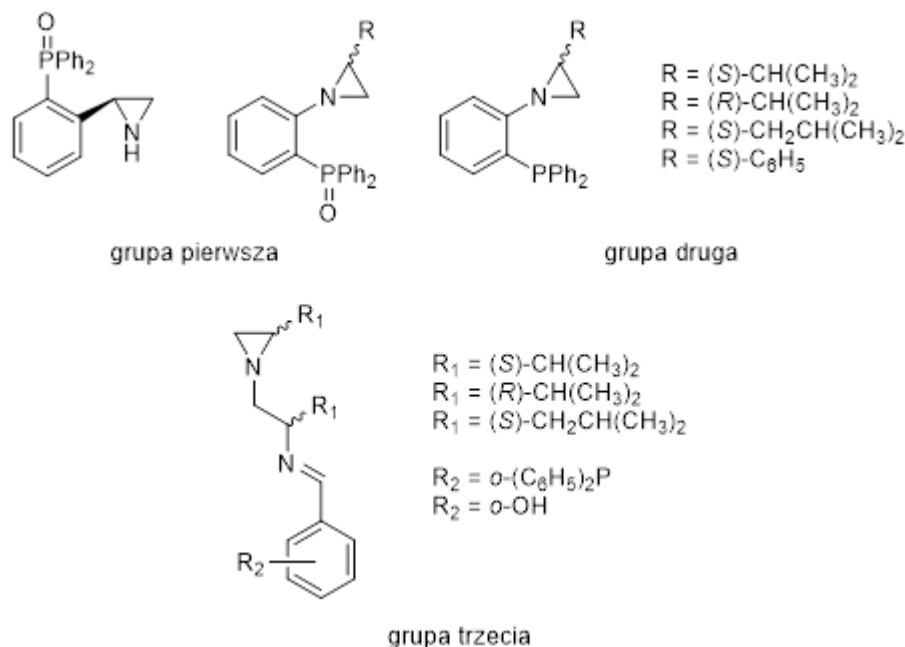
- [1] Stachowiak W., Kaczmarek D.K., Rzemieniecki T., Niemczak M. Sustainable design of new ionic forms of vitamin B₃ and their utilization as plant protection agents. *J. Agric. Food Chem.* 2022, 70, 8222–8232.
- [2] Nowacka A., Olejniczak A., Stachowiak W., Niemczak M. Comprehensive ecotoxicity studies on quaternary ammonium salts synthesized from vitamin B₃ supported by QSAR calculations. *Plants* 2023, 12, 914.
- [3] Tot A., Vrandečić K., Ćosić J., Matić M., Vraneš M. Influence of side-chain length on antifungal efficacy of *N*-alkyl nicotinamide-based compounds. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2022, 29, 71742–71751.
- [4] Siber T., Bušić V., Zobundžija D., Roca S., Vikić-Topić D., Vrandečić K., Gašo-Sokač D. An improved method for the quaternization of nicotinamide and antifungal activities of its derivatives. *Molecules* 2019, 24, 1001.

Chiralne fosforoorganiczne pochodne azirydyn jako katalizatory w asymetrycznej [3+2]-cykloaddycji

¹ Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej

Synteza asymetryczna stanowi obiekt badań licznej grupy naukowców, głównie ze względu na tworzenie się nowego centrum chiralnego oraz powstawanie stereoizomerycznych produktów w nierównych ilościach. Ponadto wykorzystanie odpowiedniego chiralnego katalizatora jest kluczowe do uzyskania związków chemicznych charakteryzujących się wysoką czystością optyczną. Innowacyjne, a zarazem mało znane w dostępnej literaturze naukowej jest zastosowanie w stereokontrolowanej syntezie katalizatorów posiadających zarówno pierścień azirydyny, jak i element fosfinowy lub fosforylowy [1, 2, 3].

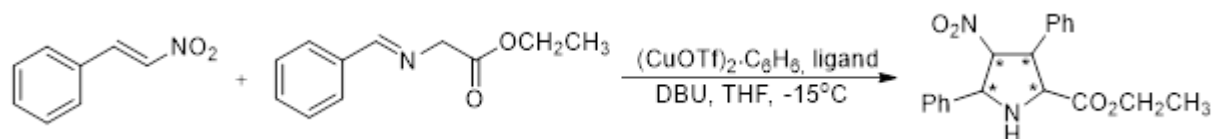
Głównym tematem prezentacji będzie omówienie wyników badań aktywności katalitycznej trzech grup ligandów w asymetrycznej reakcji [3+2]-cykloaddycji, której kluczowym elementem strukturalnym produktu jest chiralny pierścień pirolidyny o potencjalnej aktywności biologicznej. Pierwszą grupę ligandów stanowi trójczłonowy, chiralny pierścień azirydyny oraz reszta arylofosforylowa. Do drugiej grupy należą analogiczne związki zawierające ugrupowanie arylofosfinowe. Natomiast trzecią grupę obejmują chiralne pochodne 1-(2-aminoalkilo)azirydyn, mające oprócz chiralnego pierścienia azirydyny oraz grupy arylofosfinowej dodatkowo grupę iminową.



Rys. 1. Przykłady ligandów

* Adres do korespondencji: Julia Szymańska, Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, ul. Tamka 12, 91-403 Łódź, Polska, e-mail: julia.szymanska@edu.uni.lodz.pl.

Ponadto ważnym motywem farmakoforowym występującym w wielu związkach o znaczeniu biologicznym są chiralne pirolidyny, a poszukiwanie nowych związków wykazujących potencjalną aktywność biologiczną oraz farmakologiczną stanowi ogromne wyzwanie dla współczesnej medycyny [4, 5].



Rys. 2. Reakcja asymetrycznej [3+2]-cykloaddycji

LITERATURA

- [1] Wujkowska Z., Zawisza A., Leśniak S., Rachwalski M. Phosphinoyl-aziridines as a new class of chiral catalysts for enantioselective Michael addition. *Tetrahedron* 2019, 75, 230–235.
- [2] Buchcic A., Zawisza A., Leśniak S., Adamczyk J., Pieczonka A.M., Rachwalski M. Asymmetric friedel–crafts alkylation of indoles catalyzed by chiral aziridine-phosphines. *Catalysts* 2019, 9, 837.
- [3] Pieczonka A.M., Marciniak L., Rachwalski M., Leśniak S. Enantiodivergent aldol condensation in the presence of aziridine/acid/water systems. *Symmetry* 2020, 12, 930.
- [4] Jian-Yuan L., Hun Young K., Kyungsoo O. Brucine diol-copper-catalyzed asymmetric synthesis of endo-pyrrolidines: the mechanistic dichotomy of imino esters. *Org. Lett.* 2015, 17, 1288–1291.
- [5] Jeelan Basha N., Basavarajaiah S.M., Shyamsunder K. Therapeutic potential of pyrrole and pyrrolidine analogs. *Mol. Divers.* 2022, 26, 2915–2937.

Wpływ materiałów organicznych na proces wytwarzania i właściwości granulowanych nawozów wieloskładnikowych

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej

² Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA

Celem prac naukowo-badawczych była ocena możliwości wytwarzania granulowanych nawozów organiczno-mineralnych. Badania obejmowały określenie wpływu dodatku różnych materiałów organicznych na przebieg procesu granulacji nawozów w skali laboratoryjnej. Celem badań było również zbadanie wpływu dodatku materiałów organicznych na właściwości fizyczne otrzymywanych produktów, takie jak skład granulometryczny, wytrzymałość statyczna (twardość) oraz wytrzymałość dynamiczna (ścieralność).

W badaniach wykorzystano surowce standardowo stosowane podczas produkcji nawozów wieloskładnikowych: diwodorofosforan(V) amonu, siarczan(VI) amonu, chlorek potasu oraz superfosfat pojedynczy. Do korekty składu wykorzystywano wypełniacz pochodzenia kopalnego ROLMAG-R30 (węglan magnezu). W celu otrzymania nawozów organiczno-mineralnych do formulacji nawozowych wprowadzano węgiel brunatny, torf kwaśny oraz roślinny materiał kompostowy.

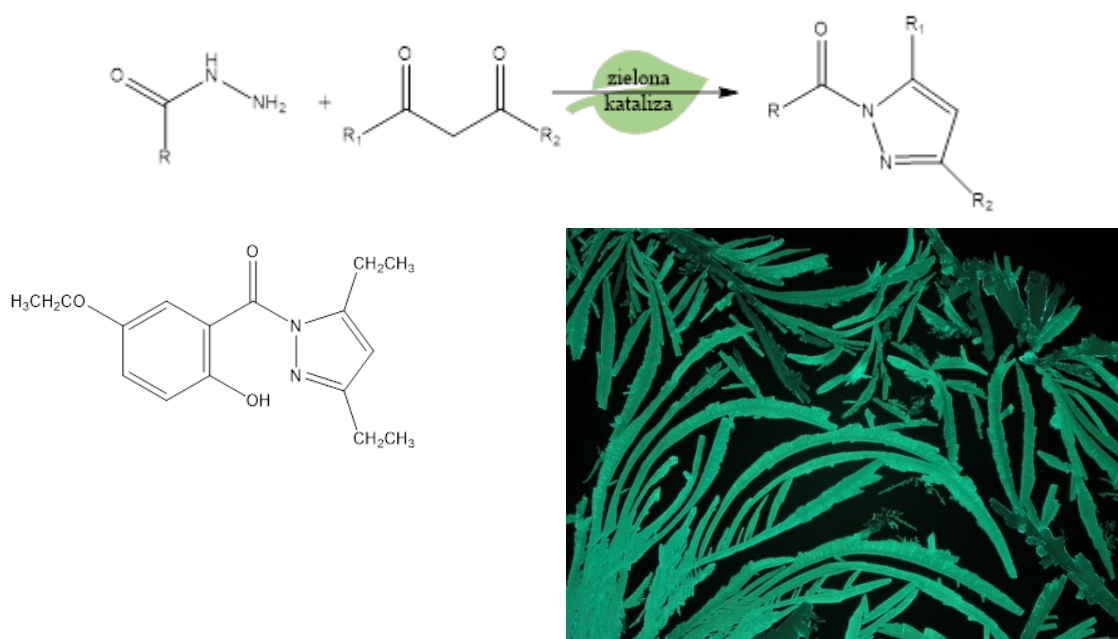
Wykorzystując laboratoryjny granulator bębnowy, wytworzono trzy formułacje wyjściowe (nawozy mineralne) NPK 5-10-20, NPK 4-18-23 i NPK 3-10-12 oraz 60 formułacji (nawozy organiczno-mineralne) modyfikowanych materiałami organicznymi przy 5 poziomach ich zawartości (5%, 10%, 15%, 20%, 30%).

* Adres do korespondencji: Krzysztof Lubkowski, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: krzysztof.lubkowski@zut.edu.pl.

Synteza pochodnych *N*-acylopirazoli oraz badanie ich właściwości filmotwórczych

¹ Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej

Chemia jest jednym z najważniejszych elementów rozwoju ludzkiego życia. Rozwinięta synteza organiczna pozwala na pozyskanie nowych związków, potrzebnych zarówno w medycynie, jak i przemyśle spożywczym. Nowoczesne metody chemiczne zaliczane są do metod zielonej chemii, która ma za zadanie zmniejszenie lub wyeliminowanie substancji niebezpiecznych. Zielona chemia to kreowanie produktów i procesów chemicznych, które pozwalają na zmniejszenie lub usunięcie niebezpiecznych substancji. Anastas i współpracownicy określali zieloną chemię jako syntezę, która sprzyja środowisku naturalnemu. W odróżnieniu od tradycyjnych metod zielona chemia projektuje, rozwija oraz wprowadza nowe chemikalia i technologie, pamiętając o konsekwencjach, jakie ich użycie może przynieść, szczególnie pod względem zużycia materiałów i powstałych odpadów. Aby możliwe było osiągnięcie celów założonych przez zieloną chemię, należy stosować jej 12 zasad [1, 2]. Wśród nowoczesnych metod wpisujących się w kryteria zielonej chemii zastosowanie znalazły: synteza w młynie kulowym [3], sonifikacja ultradźwiękami [4] oraz synteza w reaktorze mikrofalowym [5].



Rys. 1. Schemat syntezy opisywanych pirazoli, przykładowy produkt oraz zdjęcie cienkiej warstwy wykonanej w technice fluorescencji

^{*} Adres do korespondencji: Eliza Świętczak, Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, ul. Tamka 12, 91-403 Łódź, Polska, e-mail: eliza.swietczak@edu.uni.lodz.pl.

W trakcie prezentacji zostaną przedstawione syntezy pochodnych *N*-acylopirazoli z wykorzystaniem wyżej wymienionych metod. Dla otrzymanych pochodnych pirazolu wykonałam badania dotyczące wytwarzania filmu ciała stałego i morfologii otrzymanych warstw z wykorzystaniem metod mikroskopowych.

LITERATURA

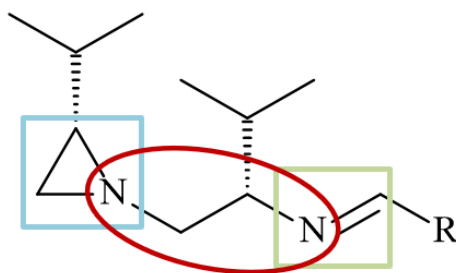
- [1] Puchała C. Zielona chemia i możliwości wykorzystania jej zasad. *Chem. Environ. Biotechnol.* 2013, 16, 7–15.
- [2] Paryjczak T., Lewicki A. Zielona chemia. Wybrane zagadnienia. *Przem. Chem.* 2003, 82, 8–9.
- [3] Guadino E.C., Grillo G., Manzoli M., Tabasso S., Maccagnan S., Cravotto G. Mechanochemical applications of reactive extrusion from organic synthesis to catalytic and active materials. *Molecules* 2022, 27, 449.
- [4] Jelińska Z. Ultradźwięki w laboratorium. *Laborant* 2015, 11, 48–53, <http://laborant.pl/index.php/ultradzwieki-w-laboratorium> (dostęp: 27.01.2023).
- [5] Oliver Kappe C. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 6250–6284.

Synteza związków biologicznie aktywnych z wykorzystaniem chiralnych pochodnych azirydyny

¹ Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej

W wielu dziedzinach takich jak chemia, biologia czy też medycyna fundamentalną rolę odgrywają różne rodzaje 1,2-diamin. Ta klasa związków obejmuje zarówno produkty naturalne, również te, które związane są z podstawowymi funkcjami metabolicznymi w ludzkim organizmie, jak i produkty syntetyczne, z których część stała się ważnymi środkami w leczeniu różnych chorób. Liczne związki zawierające chiralną strukturę 1,2-diaminy znajdują zastosowanie w wielu lekach (np. oksaliplatyna i inne leki na bazie platyny). Ze względu na znaczenie tych struktur niezwykle istotne stało się poszukiwanie metod syntetycznych umożliwiających ich wytworzenie w postaci optycznie czystej. Jedną z metod dostarczania chiralnych 1,2-diamin jest reakcja azirydyny, działającej jako nukleofil otwierający kolejny pierścień azirydynowy. Zainteresowanie tym nieznacznym rozmiarem heterocyklem spowodowane jest jego aktywnością biologiczną, głównie jako środkiem przeciwnowotworowym [1, 2, 3].

Celem przedstawionej pracy jest omówienie badań dotyczących syntezy serii chiralnych pochodnych funkcjonalizowanych aminokwasów o strukturze 1,2-diamin. Związki te zawierają w swojej strukturze pierścień azirydynowy, grupę iminową, a także wspomniane wyżej ugrupowanie 1,2-diaminowe. Mnogość grup niosących aktywność biologiczną zawartych w zsyntezowanych pochodnych daje spore szanse, że mogą one działać jako środki lecznicze o działaniu przeciwnowotworowym.



Rys. 1. Struktura pochodnych funkcjonalizowanych aminokwasów z zaznaczonymi fragmentami: azirydynowym (kolor niebieski), 1,2-diaminowym (kolor czerwony), iminowym (kolor zielony)

LITERATURA

- [1] Pieczonka A.M., Misztal E., Rachwalski M., Leśniak S. Synthesis of chiral 1-(2-aminoalkyl) aziridines via a self-opening reaction of aziridine. *Arkivoc* 2017, 2, 223–234.

^{*} Adres do korespondencji: Patrycja Tkaczyk, Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, ul. Tamka 12, 91-403 Łódź, Polska, e-mail: patrycja.tkaczyk@edu.uni.lodz.pl.

- [2] King A.M., Salome C., Dinsmore J., Salome-Grosjean E., De Ryck M., Kaminski R., Valade A., Kohn H. Primary amino acid derivatives: compounds with anticonvulsant and neuropathic pain protection activities. *J. Med. Chem.* 2011, 54, 4815–4830.
- [3] Brodowska K., Łodyga-Chruścińska E. Zasady Schiffa – interesujący zakres zastosowań w różnych dziedzinach nauki. *Chemicz* 2014, 68, 2, 129–134.

Otrzymywanie samosieciujących filmów klejowych z terminalnymi grupami silanowymi na drodze fotoindukowanej telomeryzacji

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych

Kleje samoprzylepne (ang. *pressure sensitive adhesives*, PSAs) stanowią szeroką gamę materiałów lepkosprężystych zdolnych do przylegania do różnych podłoży już pod nieznacznym naciskiem [1]. Podstawowymi parametrami, jakimi charakteryzują się PSAs, są adhezja, kohezja oraz kleistość. Uzyskanie balansu pomiędzy tymi parametrami stanowi wyzwanie przy projektowaniu tych materiałów. W celu podwyższenia kohezji, czyli spójności wewnętrznej i wytrzymałości błony polimerowej, stosuje się modyfikacje zarówno fizyczne, jak i chemiczne. Najpopularniejszym sposobem modyfikacji fizycznej jest wprowadzenie napelnacza do matrycy polimerowej. Natomiast modyfikacja chemiczna często polega na wprowadzeniu reaktywnego wielofunkcyjnego monomeru lub żywicy, wprowadzeniu grup reaktywnych do łańcucha lepiszcza polimerowego (np. epoksydowych, aminowych), a także sieciowaniu przy użyciu środków sieciujących (np. inicjatorów rodnikowych) [2, 3]. Spośród inicjatorów rodnikowych szczególną grupę stanowią nienasycone fotoinicjatory drugiego rodzaju, które wbudowując się w łańcuch lepiszcza, zdolne są do tworzenia trójwymiarowej sieci polimerowej bez wytwarzania produktów ubocznych [4].

Kleje samoprzylepne otrzymywane są z wielu surowców, spośród których popularną grupę stanowią żywice akrylanowe ze względu na ich wysoką odporność na utlenianie i wilgoć, wysoką przejrzystość oraz brak zażółcenia. Jednakże mają one również wady w formie usieciovanej: małą adhezję do podłoży o niskiej energii powierzchniowej oraz małą odporność termiczną. W tym celu modyfikuje się żywice akrylanowe dodatkami silanowymi, np. polidimetylosiloksanem, ze względu na jego niską energię powierzchniową, brak toksyczności oraz właściwości uniepalniające [5]. Inną metodą wprowadzenia ugrupowań silanowych jest stosowanie markoinicjatorów krzemowych na etapie syntezy żywic (met)akrylanowych [6]. Nową metodą otrzymywania żywic akrylanowych zawierających grupy silanowe jest fototelomeryzacja rodnikowa.

Telomeryzacja jest to specyficzny rodzaj reakcji łańcuchowej, w której oligomery (telomery) otrzymywane są z monomerów (taksogenów) na drodze analogicznej do polimeryzacji rodnikowej lub jonowej, dzięki zastosowaniu przenośnika łańcucha (telogenu). Zastosowanie telogenu oprócz kontrolowania długości łańcucha umożliwia także wprowadzenie specyficznych grup terminalnych, zmieniających właściwości otrzymanego produktu [7, 8].

Celem pracy było otrzymanie na drodze fotoindukowanej telomeryzacji samosieciujących filmów klejowych zawierających terminalne grupy silanowe oraz ocena wpływu budowy telogenu silanowego na właściwości uzyskanych taśm samoprzylepnych. W tym celu

* Adres do korespondencji: Mateusz Weisbrodt, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, e-mail: mateusz.weisbrodt@zut.edu.pl.

przeprowadzono proces telomeryzacji wolnorodnikowej inicjowanej promieniowaniem UV-A, wykorzystując jako taksogeny: akrylan butylu, kwas akrylowy, metakrylan metylu oraz 4-akryloilooksybenzofenon (nienasycony fotoinicjator drugiego rodzaju); jako telogen silanowy: trietylosilan (TES) lub triisopropylsilan (TIS); jako fotoinicjator rodnikowy (2,4,6-trimetylobenzoylo) fenylofosfinian etylu. Proces fotoindukowanej telomeryzacji scharakteryzowano metodą foto-DSC. W trakcie trwania procesu monitorowano zmiany temperatury. Otrzymane syropy telomerowe zostały scharakteryzowane ze względu na zawartość części lotnych, lepkość dynamiczną, ciężary cząsteczkowe oraz temperaturę zeszklenia. Uzyskane syropy zostały powleczone na foli polietylenowej i usieciowane przy pomocy średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie UV-ABC, dzięki czemu uzyskano jednostronnie klejące filmy klejowe. Tak przygotowane taśmy zostały scharakteryzowane ze względu na konwersję wiązań podwójnych, temperaturę zeszklenia, właściwości samoprzylepne (adhezję, kohezję oraz kleistość), a także odporność termiczną przy pomocy testu SAFT.

Stwierdzono, że możliwe jest uzyskanie samosieciujących filmów klejowych na drodze fotoindukowanej telomeryzacji o bardzo dobrej adhezji, odpowiedniej kleistości, a także wysokiej kohezji, odpornych na podwyższoną temperaturę. Otrzymane syropy telomerowe cechowały się wyższą zawartością ciała stałego oraz niższą temperaturą zeszklenia niż syropy odniesienia. Syropy telomerowe otrzymane z udziałem TESu charakteryzowały się niższą lepkością oraz temperaturą zeszklenia niż te zawierające TIS, a ich zawartość ciała stałego była na podobnym poziomie. Taśmy samoprzylepne zawierające TES wyróżniały się zasadniczo wyższą adhezją, ale niższą kleistością i odpornością termiczną niż te zawierające TIS.

LITERATURA

- [1] Benedek I., Feldstein M.M. Fundamentals of pressure sensitivity. CRC Press, 2008.
- [2] Benedek I., Feldstein M.M. Technology pressure-sensitive adhesives and products. CRC Press, 2019.
- [3] Dastjerdi Z., Cranston E.D., Dubé M.A. Pressure sensitive adhesive property modification using cellulose nanocrystals. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2018, 81, 36–42.
- [4] Czech Z., Kowalczyk A., Kabatc J., Świdarska J. UV-crosslinkable acrylic pressure-sensitive adhesives for industrial application. *Polym. Bull.* 2012, 69, 71–80.
- [5] Park H.W., Park J.W., Lee J.H., Kim H.J., Shin S. Property modification of a silicone acrylic pressure-sensitive adhesive with oligomeric silicone urethane methacrylate. *Eur. Polym. J.* 2019, 112, 320–327.
- [6] Seok W.C., Park J.H., Song H.J. Effect of silane acrylate on the surface properties, adhesive performance, and rheological behavior of acrylic pressure sensitive adhesives for flexible displays. *J. Ind. Eng. Chem.* 2022, 111, 98–110.
- [8] Boutevin B. From telomerization to living radical polymerization. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2000, 38, 3235–3243.
- [9] Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P. Tetrafluoroethylene telomers with reactive end groups: radiation-initiated synthesis, properties, and prospects for applications. *Russ. Chem. Bull.* 2021, 70, 1640–1650.

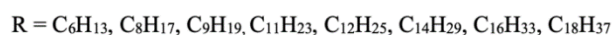
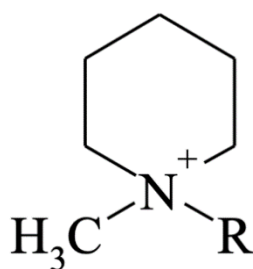
Ocena aktywności powierzchniowej piperydyniowych cieczy jonowych o potencjalnym zastosowaniu jako środki zwalczające chwasty

¹ Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

Z roku na rok chwasty na polach uprawnych uodporniają się na stosowane środki ochrony roślin. W rezultacie zasadne jest ich zmienianie co pewien czas w celu zapobiegania występowaniu jednego gatunku chwastu na polu. Naprzeciw oczekiwaniom rolników stoją naukowcy, którzy nieustannie opracowują nowe metody syntezy związków zwalczających chwasty. Takim związkami są ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, ILs), których temperatura topnienia z definicji nie przekracza 100°C. W skład budowy ILs wchodzi kation i anion mogące być pochodzenia organicznego lub nieorganicznego. Wyjątkowymi cechami cieczy jonowych jest niska prężność par, niepalność, wysoka stabilność termiczna oraz możliwość ponownego wykorzystania w myśl zasad zielonej chemii [1, 2].

Niewątpliwie interesującą grupę stanowią ciecze jonowe o aktywności powierzchniowej (ang. *surface active ionic liquids*, SAILs). SAILs mają budowę amfifilową, co oznacza, że składają się z części hydrofilowej oraz hydrofobowej. Zazwyczaj anion stanowi przeciwjon [1, 3, 4]. Zaletą SAILs jest szeroki zakres właściwości powierzchniowych i międzyfazowych. Związki o aktywności powierzchniowej wykorzystywane są m.in. w rolnictwie do efektywnego zwalczania chwastów [3, 5].

Celem badań było określenie aktywności powierzchniowej w roztworach wodnych piperydyniowych cieczy jonowych (rys. 1). Na podstawie otrzymanych wyników obliczono m.in. krytyczne stężenie micelizacji (CMC) czy sprawność obniżania napięcia powierzchniowego (pC_{20}). Wykonano także badanie zwilżalności powierzchni liści chwastów.



Rys. 1. Wzór strukturalny kationu odpowiedzialnego za aktywność powierzchniową

Uzyskane wyniki potwierdziły aktywność powierzchniową badanych cieczy jonowych na poziomie klasycznych jonowych surfaktantów. To sprawia, że można sformułować wniosek, że

^{*} Adres do korespondencji: Marta Wojcieszak, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: marta.d.wojcieszak@doctorate.put.poznan.pl.

amfifilowe ciecze jonowe mogą znaleźć zastosowanie w rolnictwie. Zwilżalność liści uzależniona jest od ich struktury biologicznej.

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.

LITERATURA

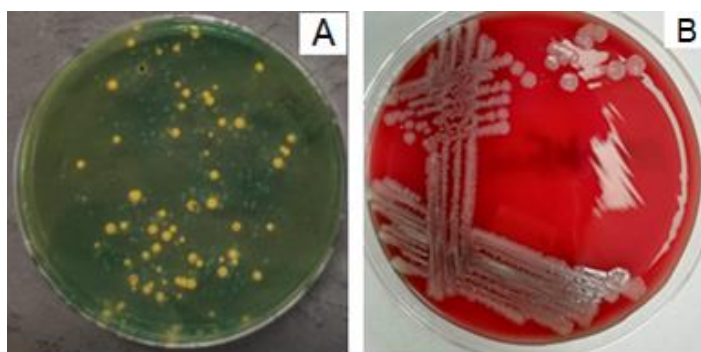
- [1] Wojcieszak M., Syguda A., Lewandowska A., Marcinkowska A., Siwińska-Ciesielczyk K., Wilkowska M., Kozak M., Materna K. Synthesis and surface properties of piperidinium-based herbicidal ionic liquids as a potential tool for weed control. *J. Agric. Food Chem.* 2023, 71, 4550–4560.
- [2] Kaczmarek D.K., Czerniak K., Klejdysz T. Dicationic ionic liquids as new feeding deterrents. *Chem. Pap.* 2018, 72, 2457–2466.
- [3] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. Ionic liquids „in a nutshell” (history, properties and development). *Chemik* 2016, 9, 471–480.
- [4] Wojcieszak M., Krupa B., Syguda A., Walkiewicz F., Wilkowska M., Kozak M., Materna K. Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids. *J. Mol. Liq.* 2022, 362, 119750.
- [5] Gajec M., Król A., Kukulska-Zajac E. Determination of surfactants in environmental samples descending from areas of oil and gas industry activity. *Nafta-Gaz* 2017, 5, 340–349.

Identyfikacja rodzaju bakterii rozwijających się w ściekach z mycia samochodów

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Podczas eksploatacji samochodów na ich powierzchni osiadają różne zanieczyszczenia, w tym mikroorganizmy, które mogą egzystować w różnorodnych środowiskach. W celu usunięcia zanieczyszczeń z samochodu stosuje się periodyczne mycie, co równocześnie generuje ścieki, które są szkodliwe dla środowiska [1, 2]. W większości myjni powstałe ścieki po wstępnym oczyszczeniu w odstojniku i separatorze oleju są odprowadzane do miejskiej oczyszczalni ścieków [3]. Obecnie rozwijane są także metody odzyskiwania wody do mycia. W myjniach stosujących recykling wody ważna jest kontrola stanu mikrobiologicznego, ponieważ w recyrkulowanej wodzie często wykrywa się chorobotwórcze mikroorganizmy [4]. Powstający podczas mycia samochodów aerozol zawiera splukiwane z karoserii drobnoustroje chorobotwórcze, co stanowi potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzi myjących samochód oraz pracowników myjni. Stopień zagrożenia zależy od stosowanej technologii mycia, ale w każdej z nich istnieje ryzyko wdychania bioaerozolu [5].

Do badań wykorzystano ścieki z dwóch myjni bezdotykowych oraz myjni automatycznej, które zostały pobrane z odstojnika. W celu dokonania identyfikacji wykonano posiew ścieków na pożywkę wybiórczo-selektywną, a następnie przepasażowano czyste kolonie bakteryjne na pożywkę nieselektywną Columbia LAB-AGAR™ Base (rys. 1). Identyfikacja gatunków bakterii przeprowadzono metodą spektrometrii masowej przy użyciu aparatu MALDI Biotyper®. Gatunek bakterii został określony na podstawie porównania widma masowego badanego mikroorganizmu z biblioteką referencyjną widm masowych MBT IVD. Dodatkowo przeprowadzono analizę filogenetyczną zidentyfikowanych bakterii na podstawie sekwencji 16s rRNA z baz danych sekwencji nukleotydów NCBI.



Rys. 1. Wygląd kolonii na pożywce: A – wybiórczo-selektywnej *Areomonas* LAB-Agar™ BASE, B – nieselektywnej Columbia LAB-AGAR™ Base, *Pseudomonas fragi*

* Adres do korespondencji: Piotr Woźniak, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: pwozniak@zut.edu.pl.

Przeprowadzone badania wykazały, że w ściekach powstających podczas mycia samochodów bytują liczne gatunki bakterii. Przeprowadzona analiza taksonomiczna wyizolowanych bakterii pozwoliła je zaliczyć do trzech klas: *Firmicutes*, *Proteobacteria* i *Enterobacteria*. Najliczniej występowały bakterie z rodzaju *Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Bacillus* oraz *Citrobacter*. Obecność groźnych dla zdrowia bakterii w badanych ściekach sugeruje, że inhalacja bioaerozoli podczas mycia pojazdów mechanicznych może prowadzić do poważnych zakażeń, w tym sepsy. Wśród wykrytych bakterii znajduje się wiele gatunków wykazujących coraz większą oporność na antybiotyki, co stanowi poważne zagrożenie dla pacjentów i systemów opieki zdrowotnej na całym świecie.



NAUKA DLA SPOŁECZEŃSTWA

Badania dofinansowane ze środków budżetu państwa w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki pod nazwą „Nauka dla Społeczeństwa” nr projektu NdS/538617/2021/2022 kwota dofinansowania 352135 zł, całkowita wartość projektu 352 135 zł.

LITERATURA

- [1] Kuan W.H., Hu C.Y., Ke L.W., Wu J.M. A review of on-site carwash wastewater treatment. *Sustainability* 2022, 14, 5764.
- [2] Vinodhini R., Narayanan M. The impact of toxic heavy metals on the hematological parameters in common Carp (*Cyprinus carpio* L.). *J. Environ. Health Sci. Eng.* 2009, 6, 23–28.
- [3] Singh P., Berawala N., Patil Y. Automobile service station waste assessment and promising biological treatment alternatives: a review. *Environ. Monitor. Assess.* 2022, 194(10), 753.
- [4] Huang J.J., Hu H.Y., Lu S.Q., Li Y., Tang F., Lu Y., Wei B. Monitoring and evaluation of antibiotic-resistant bacteria at a municipal wastewater treatment plant in China. *Environ. Int.* 2012, 42, 31–36.
- [5] Yang K., Li L., Wang Y., Xue S., Han Y., Liu J. Airborne bacteria in a wastewater treatment plant: emission characterization, source analysis and health risk assessment. *Water Res.* 2019, 149, 596–606.