

IV Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej

Toruń 7-9 września 2021



KSIĄŻKA ABSTRAKTÓW

IV Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej

Toruń, 7 – 9 września 2021



KSIĄŻKA ABSTRAKTÓW

IV Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej. Książka abstraktów

Organizator:
Wydział Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Materiały zostały przygotowane na podstawie streszczeń nadesłanych przez autorów.

Redakcja: Tadeusz Muzioł, Adrian Topolski

Projekt okładki: Łukasz Nuckowski

Wydawca:
Wydział Chemii. Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Druk:
Pracownia Sztuk Plastycznych Sp. z o.o.
ul. Marii Skłodowskiej-Curie 41, 87-100 Toruń
tel. + 48 56 658 42 10
www.drukujtaniej.pl

ISBN: 978-83-962556-0-0

Wszelkie prawa zastrzeżone.
Nieautoryzowane kopiowanie i rozpowszechnianie całości
lub części dokumentu powoduje naruszenie praw autorskich.

Toruń 2021

Jubileusz prof. dr. hab. Antoniego Grodzickiego



Profesor dr hab. Antoni Grodzicki - absolwent Wydziału MatFizChem Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, zapalony pszczelarz, nauczyciel, wspaniały człowiek.

Studia ukończył w 1959 r. wykonując pracę magisterską pod kierunkiem prof. Antoniego Basińskiego. Po ukończeniu studiów został zatrudniony w Katedrze Chemii Nieorganicznej, gdzie w 1967 r. obronił pracę doktorską, której promotorem był prof. Antoni Swinarski. Po uzyskaniu stopnia doktora odbył staż naukowy na Uniwersytecie w Montpellier. Po powrocie z Francji w roku 1971 rozpoczął nową tematykę badawczą w obszarze chemii strukturalnej związków koordynacyjnych metodami spektroskopii IR i Ramana, czego owocem była habilitacja w roku 1980. W latach 1994–2005 Profesor kierował Katedrą Chemii Nieorganicznej, przyczyniając się do jej rozwoju, szczególnie w obszarze magnetycznych metod badania związków koordynacyjnych. Profesor współpracował z Uniwersytetem w Montpellier oraz Uniwersytetami we Wrocławiu, Krakowie, Poznaniu, Łodzi i Lublinie. Na dorobek naukowy Profesora składa się 157 pozycji, w tym: publikacje, książki, rozdziały w książkach i patenty.

W pamięci pracowników i studentów Zakładu Chemii Nieorganicznej pozostają słynne seminaria wyjazdowe na ranczu profesorostwa Grodzickich w Osieku. Profesor lubi ludzi, w każdym człowieku dostrzega jego wyjątkowość. Integruje, posiada niebywałe poczucie humoru. Słynne są opowieści Pana Profesora z czasów powojennych, studiów i późniejsze. Pomimo wielu, nie zawsze wesołych kolei losu, Profesor był i jest życzliwym, dobrym człowiekiem i mentorem naukowym.

Profesor jest osobą o niezwykle wysokiej, niestety rzadko już dziś spotykanej, kulturze osobistej – to po prostu dżentelmen, zawsze z wielkim szacunkiem traktujący wszystkich ludzi, niezależnie od pozycji zawodowej czy zajmowanego stanowiska. Takim pamiętamy Go z czasów studenckich, i późniejszych, kiedy mieliśmy zaszczyt pracować w kierowanej przez Niego Katedrze, czy grupie badawczej. Profesor zawsze dbał o dobro studentów i pracowników. Zawsze można było liczyć na wsparcie Pana Profesora, a w razie potrzeby, obronę w słusznej sprawie.

Patroni i Sponsorzy IV Ogólnopolskiego Forum Chemii Nieorganicznej

Patronat honorowy:



Marszałek Województwa
Kujawsko-Pomorskiego
Piotr Całbecki



Województwo
Kujawsko-Pomorskie

Dofinansowano z budżetu Samorządu Województwa Kujawsko-Pomorskiego



Prezydent Miasta Torunia
Michał Zaleski

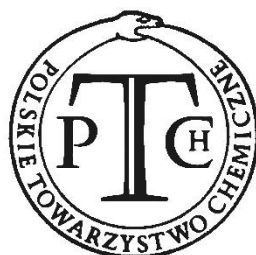


UNIwersytet
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU

JM REKTOR UMK w Toruniu
Prof. dr hab. Andrzej Sokala



UNIwersytet
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU
Wydział Chemii



IV Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej



Sponsor Główny



Noctiluca™



**Special Issue of Polyhedron dedicated to the 85th Birthday
of Prof. Dr. hab. Antoni Grodzicki**

Dear Participant of the IVth Forum on Inorganic Chemistry,

On behalf of the Organizing Committee of the IVth Forum on Inorganic Chemistry, I would like to extend this OPEN INVITATION to you to submit a full manuscript to the Special Issue of Polyhedron dedicated to the 85th Birthday of Prof. Dr. hab. Antoni Grodzicki. For such a Special Issue of Polyhedron, we will need around 30 participating groups from all over Poland to contribute on the general theme of Inorganic and Coordination Chemistry. In case you would like to contribute, please fill out the form given below before **Monday September 13, 2021** and send it by e-mail to: rudi.vaneldik@umk.pl

Thank you for your participation and best wishes,

Rudi van Eldik

NAME and SURNAME:

AFFILIATION:

TENTATIVE TITLE OF CONTRIBUTION:

SIGNATURE:

Komitet Naukowy

Prof. dr hab. Antoni Grodzicki (członek honorowy)
Prof. dr hab. Henryk Kozłowski
Prof. dr hab. Iwona Łakomska
Prof. dr hab. Wojciech Macyk
Prof. dr hab. Mariusz Makowski
Prof. dr hab. Zbigniew Sojka
Prof. dr hab. Grażyna Stochel
Prof. dr hab. Edward Szłyk
Prof. dr hab. Anna Trzeciak
dr hab. Magdalena Barwiołek, prof. UMK
dr hab. Piotr Piszczek, prof. UMK
dr hab. Iwona Szymańska, prof. UMK

Komitet Organizacyjny

Prof. dr hab. Edward Szłyk, Przewodniczący komitetu organizacyjnego,
Prof. dr hab. Iwona Łakomska,
Prof. dr hab. Rudi van Eldik
dr hab. Magdalena Barwiołek, prof. UMK
dr hab. Anna Katafias, prof. UMK
dr hab. Piotr Piszczek, prof. UMK
dr hab. Aleksandra Radtke, prof. UMK
dr hab. Iwona Szymańska, prof. UMK
dr hab. Joanna Wiśniewska, prof. UMK
dr Olga Impert
dr Tadeusz Muzioł
dr Robert Szczęsny
dr Adrian Topolski

Biuro Forum

mgr Marta Chrzanowska
mgr Dominika Jankowska
mgr Barbara Kubiak
mgr Katarzyna Madajska
mgr Julia Śmigiel

Program

WTOREK, 07.09.2021

Miejsce: Akademickie Centrum Kultury i Sztuki Od Nowa, Gagarina 37a

12.00 – 15.00 Rejestracja uczestników

Sesja otwarcia: 15.00 – 17.30

Uroczysta sesja dedykowana prof. dr. hab. Antoniemu Grodzickiemu z okazji 85 urodzin.

Przewodniczący: Edward Szłyk (Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Torunia)

15.00 – 15.10 Otwarcie Forum, Edward Szłyk (Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu)

15.10 – 15.35 Uroczystości związane z obchodami 85 urodzin hab. Dr hab. Antoniego Grodzickiego

15.35 – 16.15 Wykład inauguracyjny (WP-1): Henryk Kozłowski (Uniwersytet Wrocławski)
Bionieorganiczne sekrety metaloforów.

16.15 – 16.40 Wykład plenarny (WP-2): Zbigniew Sojka (Uniwersytet Jagielloński)
Badania mechanizmu spalania cząstek sadzy na nanoprętach kryptomelanowych.

16.40 – 17.05 Wykład plenarny (WP-3): Karol Grela (Uniwersytet Warszawski, Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa)
Od chlorku rutenu do zaawansowanych produktów organicznych: przykład metatezy olefin.

17.05 – 17:30 Wykład plenarny (WP-4): Stefan Lis (Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu)
Wybrane nanoluminofory nieorganiczne i ich sfunkcjonalizowane układy zawierające jony lantanowców: potencjał aplikacyjny i nowe perspektywy badawcze.

18.00 Get-together party

ŚRODA, 08.09.2021

Miejsce: Akademickie Centrum Kultury i Sztuki Od Nowa, Gagarina 37a

Sekcja Chemii Bionieorganicznej, Chemii Koordynacyjnej i Katalizy

Sesja I: 9.00 – 10.40

Przewodniczący: Henryk Kozłowski (Uniwersytet Wrocławski)

- 9.00 – 9.25 Wykład plenarny (WP-5): Grażyna Stochel (Uniwersytet Jagielloński)
Generowanie reaktywnych form małych cząsteczek nieorganicznych. Mechanizmy i aplikacje.
- 9.25 – 9.50 Wykład plenarny (WP-6): Elżbieta Gumienna-Kontecka (Uniwersytet Wrocławski)
Jak pokazać to co niewidoczne: biomimetyczne analogi sideroforów jako strukturalne i molekularne sondy w obrazowaniu mikroorganizmów.
- 9.50 – 10.15 Wykład plenarny (WP-7): Małgorzata Brindell (Uniwersytet Jagielloński)
Polipirydylowe kompleksy Ru(II) jako zawiązki hamujące tworzenie przerzutów.
- 10.15 – 10.40 Wykład plenarny (WP-8): Renata Jastrząb (Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu)
Wpływ wartości pH na właściwości kompleksujące cząsteczek występujących w organizmach żywych.
- 10.40 – 11.10 Przerwa kawowa

Sesja II: 11.10 – 13.00

Przewodniczący: Mariusz Makowski (Uniwersytet Gdański)

- 11.10 – 11.30 Wykład (W-1): Janusz Dąbrowski (Uniwersytet Jagielloński)
Porfiryńowe i ftalocyjaninowe kompleksy metali w fotomedycynie i fotokatalizie.
- 11.30 – 11.45 Komunikat (K-1): Sławomir Potocki (Uniwersytet Wrocławski)
Wpływ mutacji reszt histydylowych na stabilność kompleksów cynku domen α -5 białek SmtB i BigR4.

- 11.45 – 12.00 Komunikat (K-2): Mateusz Kowalik (Uniwersytet Gdański)
Analiza konformacji i oddziaływań niekowalencyjnych krystalicznych sulfonamidów z ugrupowaniem metoksyfenylowym.
- 12.00 – 12.15 Komunikat (K-3): Olga Mazuryk (Uniwersytet Jagielloński)
Fotobiologiczne właściwości polipirydylowych kompleksów rutenu zawierających 4,7-difenylo-1,10-fenantrolinę.
- 12.15 – 12.30 Komunikat (K-4): Urszula K. Komarnicka (Uniwersytet Wrocławski)
Homo i heterometaliczne fosfinowe kompleksy z jonami Cu, Ru oraz Ir – czyli trzech muszkietierowie kontra nowotwory.
- 12.30 – 12.45 Komunikat (K-5): Agnieszka Chylewska (Uniwersytet Gdański)
Antybiotyki sulfonamidowe kontra ich kompleksy z Ru(III): analiza zdolności oddziaływania z biomolekułą CT-DNA.
- 12.45 – 13.00 Komunikat (K-6): Magdalena Malik (Politechnika Wrocławska)
Nowe kompleksy złota(III) jako alternatywa dla leków na bazie Pt(II)- badania strukturalne i biologiczne.
- 13.00 – 14.30 Obiad

Sesja III: 14.30 – 15.45

Przewodniczący: Zbigniew Sojka (Uniwersytet Jagielloński)

- 14.30 – 14.55 Wykład plenarny (WP-9): Rudi van Eldik (Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu; Uniwersytet Jagielloński; Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Niemcy)
Renaissance of High Pressure Coordination Chemistry – Syntheses, Kinetics and Mechanisms.
- 14.55 – 15.20 Wykład plenarny (WP-10): Anna Trzeciak (Uniwersytet Wrocławski)
Sieci metaliczno-organiczne typu MOF jako aktywne składniki katalizatorów palladowych.
- 15.20 – 15.45 Wykład plenarny (WP-11): Jerzy Lisowski (Uniwersytet Wrocławski)
Makrocycliczne kompleksy metali ziem rzadkich– sortowanie jednostek makrocyclicznych i efekty chiralne.

15.45 – 16.15 Przerwa kawowa

Sesja IV: 16.15 – 18.05

Przewodnicząca: Renata Jastrzab (Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu)

16.15 – 16.35 Wykład (W-2): Joanna Masternak (Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach)

Różnice i podobieństwa strukturalne polimerów koordynacyjnych wapnia i ołowiu z heteroaromatycznymi ligandami S,O-donorowymi.

16.35 – 16.50 Komunikat (K-7): Piotr Pietrzyk (Uniwersytet Jagielloński)

Adsorpcja i degradacja błękitu metylenowego poprzez aktywację H_2O_2 na mieszanym tlenku NbCeOx.

16.50 – 17.05 Komunikat (K-8): Monika Fedyna (Uniwersytet Jagielloński)

Wpływ domieszkowania kryptomelanu kationami metali przejściowych 3d (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) na aktywność katalityczną w procesie utlenianiu sadzy.

17.05 – 17.20 Komunikat (K-9): Justyna Polaczek (Uniwersytet Jagielloński)

Czy zanieczyszczenia powietrza mają wpływ na reakcje pochodnych Witaminy B12a?

17.20 – 17.35 Komunikat (K-10): Camillo Hudy (Uniwersytet Jagielloński)

Preferencyjne utlenianie tlenku węgla(II) w strumieniu wodoru na domieszkowanym metalami przejściowymi spinelu kobaltowym.

17.35 – 17.50 Komunikat (K-11): Adriana Miller (Uniwersytet Wrocławski)

Oddziaływanie jonów Zn(II) i Cu(II) z peptydami przeciwdrobnoustrojowymi wyizolowanymi z organizmów morskich.

17.50 – 18.05 Prezentacja Sponsora Głównego Forum: firmy Rigaku Dr. Felix Hennersdorf (Rigaku, felix.hennersdorf@rigaku.com)

Rigaku advances in X-ray and electron crystallography.

18.05 – 19.30 Sesja posterowa

20.15 Bankiet

CZWARTEK, 09.09.2021

Miejsce: Akademickie Centrum Kultury i Sztuki Od Nowa, Gagarina 37a

Sekcja Chemii Materiałów Nieorganicznych

Sesja V: 9.00 – 10.35

Przewodnicząca: Anna Trzeciak (Uniwersytet Wrocławski)

- 9.00 – 9.25 Wykład plenarny (WP-12): Janusz Lewiński (Politechnika Warszawska, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa)
Reakcje w fazie stałej w układach molekularnych, supramolekularnych oraz w syntezie materiałów funkcjonalnych.
- 9.25 – 9.50 Wykład plenarny (WP-13): Wojciech Macyk (Uniwersytet Jagielloński)
Łącząc katalizę z fotokatalizą – czego możemy oczekiwać po takiej kombinacji?
- 9.50 – 10.15 Wykład plenarny (WP-14): Robert Podgajny (Uniwersytet Jagielloński)
Połączenia hybrydowe z syntonami supramolekularnymi {d-metalan; π -kwas} i ich właściwości.
- 10.15 – 10.35 Wykład (W-3): Alina Bieńko (Uniwersytet Wrocławski)
W kierunku „lepszych” magnesów molekularnych. Korelacja struktury i anizotropii magnetycznej.
- 10.35 – 11.00 Przerwa kawowa

Sesja VI: 11.00 – 13.00

**Przewodniczący: Alina Bieńko (Uniwersytet Wrocławski),
Wojciech Macyk (Uniwersytet Jagielloński)**

- 11.00 – 11.20 Wykład (W-4): Piotr Piszczek (Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu)
Okso-kompleksy tytanu(IV), jako nowy czynnik przeciwdrobnoustrojowy.
- 11.20 – 11.40 Wykład (W-5): Krzysztof Kruczała (Uniwersytet Jagielloński)
Selektywność spineli żelazowo-kobaltowych osadzonych na nośnikach węglowych dotowanych N i S w reakcji redukcji tlenu w środowisku alkalicznych.

- 11.40 – 12.00 Wykład (W-6): Joanna Kuncewicz (Uniwersytet Jagielloński)
Od modyfikacji powierzchniowej do heterozłączy – wpływ modyfikacji powierzchni na fotoaktywność TiO₂.
- 12.00 – 12.15 Komunikat (K-12): Marzena Fandzloch (Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, Wrocław)
Multifunkcjonalne materiały typu MOF@bioceramika w kierunku potencjalnych zastosowań.
- 12.15 – 12.30 Komunikat (K-13): Marcin Sasaki (Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa)
Nowe wielokationowe mechanoperowskity halogenkowe.
- 12.30 – 12.45 Komunikat (K-14): Anna Jakimińska (Uniwersytet Jagielloński)
Rodamina B jako wskaźnik przebiegu procesów fotokatalitycznych w ciele stałym.
- 12.45 – 13.00 Komunikat (K-15): Michał Terlecki (Politechnika Warszawska)
Wpływ bliskiej zewnętrznej sfery koordynacyjnej na samoorganizację tetraedralnych kompleksów oksocynkowych.
- 13.00 – 14.30 Obiad

Sesja VII: 14.30 – 16.00

Przewodnicząca: Iwona Łakomska (Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Torunia)

- 14.30 – 14.45 Komunikat (K-16): Paweł Rejmak (Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa)
Rozwiązanie zagadki czerwonego chromoforu w pigmentach typu ultramaryn metodami obliczeniowymi.
- 14.45 – 15.00 Komunikat (K-17): Piotr Legutko (Uniwersytet Jagielloński)
Domieszkowanie jonami d^0 (Zr^{4+} , V^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+}) jako metoda zwiększenia odporności na zaszarczenie kryptomelanu – katalizatora dopalania sadzy.
- 15.00 – 15.15 Komunikat (K-18): Michał K. Leszczyński (Politechnika Warszawska)
Porowate polimery koordynacyjne oparte na jonach Cu^{2+} i Cr^{2+} oraz wybranych łącznikach organicznych.
- 15.15 – 15.30 Komunikat (K-19): Kaja Spilarewicz-Stanek (Uniwersytet Jagielloński)
Wykorzystanie złączy półprzewodnikowych w fotokatalitycznej redukcji dwutlenku węgla.

- 15.30 – 15.45 Komunikat (K-20): Krzysztof Budny-Godlewski (Politechnika Warszawska)
Mechanochemia, slow-chemistry, faza stopiona, roztwór – badania układu reakcyjnego TEMPO/R₂Zn.
- 15.45 – 16.00 Komunikat (K-21): Marcin Kobielski (Uniwersytet Jagielloński)
Fe₂O₃@rGO@LaSrFe_{2-n}Co_nO₆ (n = 0, 1) jako fotoanoda w fotoelektrokatalitycznym rozkładzie wody. Rola poszczególnych składników kompozytu w osiągnięciu wysokiej aktywności..
- 16.00 – 16.20 Zakończenie Forum

Streszczenia

Wykłady plenarne

Bionieorganiczne sekrety metaloforów

Henryk Kozłowski^{1,2}, Aleksandra Hecel¹, Joanna Wąty¹, Elżbieta Gumienna-Kontecka¹, Magdalena Rowińska-Żyrek¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

² Wydział Nauk o Zdrowiu, Uniwersytet Opolski, ul. Katowicka 68, 45-060 Opole

Inspiracją do podjęcia opisaną niżej tematyki jest gwałtowny wzrost oporności patogenów na środki przeciwdrobnoustrojowe, które wcześniej były skuteczne. W celu opracowania wysoce specyficznego leku przeciwdrobnoustrojowego, ważne jest, aby zrozumieć i dążyć do wykorzystania różnic w metabolizmie ludzi i patogenów. Chociaż cele selektywne wobec patogenów występują rzadko, to istnieje przynajmniej jedna istotna różnica między komórkami drobnoustrojów a komórkami ssaków: transport jonów metali przejściowych [1], np. transport jonów Zn(II) oparty na cynkoforach. Wskazaliśmy miejsca wiążące Zn(II) w cynkoforze Pra1 i transporterze Zrt1 z *Candida albicans*, wyjaśniliśmy termodynamikę interakcji Pra1-Zn(II)-Zrt1, określiliśmy selektywność tego typu transportu względem jonów Zn(II) i Ni(II) i udowodniliśmy, że 29-aminokwasowy, C-końcowy region Pra1 ma największe powinowactwo do jonów Zn(II) i najprawdopodobniej to właśnie ten rejon cynkoforu jest odpowiedzialny za wiązanie metalu [2].

Analizując szereg białek zaangażowanych w transport i homeostazę metali u patogenów wskazaliśmy, że transporter ZnuD z bakterii *Neisseria meningitidis* posiada w swojej zewnątrzkomórkowej domenie elastyczną pętlę, która wychwytuje jony cynku(II), działając jako „sieć rybacka”. Udowodniliśmy, że podczas gdy wiązanie natywnego Zn(II) nie ma znaczącego wpływu na strukturę kluczowej domeny, to wiązanie Cu(II) indukuje jej zmianę konformacyjną w helisę poliprolilową typu II - jest to pierwszy dowód na indukowane przez miedź(II) tworzenie struktury typu ‘polyproline II’ w sekwencji, która nie zawiera reszt proliny [3]. W podobny sposób opisaliśmy również chemię bionieorganiczną nieustrukturyzowanych rejonów zewnątrzblonowych pętli cynkowego transportera ZnuA z *E. coli* [4].

Dziękujemy Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe (UMO2017/26/A/ST5/00363).

Literatura:

1. J. Wąty, S. Potocki, M. Rowińska-Żyrek, Chemistry-A European Journal, 2016, 22, 15992-16010.
2. D. Łoboda, M. Rowińska-Żyrek, Dalton Transactions, 2017, 46, 13695-13703.
3. A. Hecel, M. Rowińska-Żyrek, H. Kozłowski, Inorganic Chemistry, 2019, 58, 5932-5942
4. A. Hecel, A. Kola, D. Valensin, H. Kozłowski, M. Rowińska-Żyrek, Inorganic Chemistry, 2020, 59, 1947-1958.

Badania Mechanizmu Spalania Cząstek Sadzy na Nanoprętach Kryptomelanowych

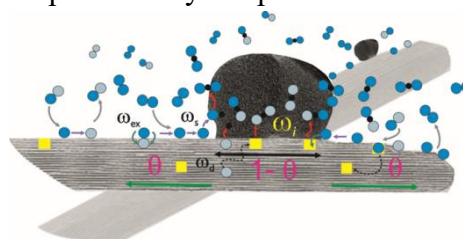
**Zbigniew Sojka¹, Monika Fedyna¹, Piotr Legutko¹, Joanna Gryboś¹, J. Janas¹,
Xuehua Yu², Zhen Zhao², Andrzej Kotarba¹**

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
e-mail sojka@chemia.uj.edu.pl

² Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical
Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang, Liaoning, 110034, China

Pojazdy z silnikami Diesla są jednym z głównych źródeł emisji cząstek sadzy (głównie PM < 2,5 μm), przyczyniających się do zanieczyszczenia powietrza na terenach miejskich. Poszukiwanie tanich materiałów katalitycznych opartych na występujących obficie pierwiastkach jest zatem jednym z głównych wyzwań dla opracowania wydajnych i trwałych katalitycznych filtrów cząstek sadzy (CDPF), które mogą pracować w zakresie 300-400 °C. Jednym z najbardziej obiecujących materiałów do takich zastosowań jest tlenek manganu funkcjonalizowany potasem o strukturze kryptomelanu (K-OMS-2).

W niniejszej pracy przeprowadzono syntezę katalizatora K-OMS-2 o mieszanej wartościowości manganu ($Mn^{4+}_{1-2x-y}Mn^{3+}_{2x}Mn_{2+y}□_{2x+y}O_{2-2x-y}$) i morfologii nanoprętów z dominującą ekspozycją płaszczyzn (100) i (110). Otrzymany katalizator scharakteryzowano za pomocą, spektroskopii Ramana, XRF, IR, XPS, XAS oraz XRD i technikami mikroskopowymi TEM/EDX/SAED. Właściwości redoks katalizatora K-OMS-2 i spalanie cząstek sadzy w trybie kontaktu ścisłego (TC) i luźnego (LC) zostały zbadane przy użyciu mieszanin izotopowych $^{18}O_2/^{16}O_2$ o zmiennym składzie (0%, 7%, 30%, 50% i 98% O-18). Zaproponowano nową metodę oceny względnego udziału suprafacjalnych (adsorbowana/faza gazowa) i intrafacjalnych (powierzchnia/sieć) reaktywnych form tlenu w reakcji utleniania sadzy. Obliczenia molekularne DFT wsparte modelowaniem termodynamicznym ab initio pozwoliły na dogłębną interpretację uzyskanych wyników eksperymentalnych. Wykazano szczególną rolę powierzchniowych anionów dwu- (O_{2c}) i trójkoordynacyjnych (O_{3c}) tlenu zlokalizowanych na płaszczyznach (100) i (110) w procesie zapłonu sadzy. Na podstawie badań izotopowych wyjaśniono szczegółowy mechanizm spalania sadzy w trybach LC i TC oraz stworzono model wyjaśniający unikalne działanie katalizatora K-OMS-2 (rysunek obok).



Uzyskane wyniki wskazują, że spalanie cząstek sadzy w trybie luźnego kontaktu obejmuje etapy katalitycznego (zapłon i następujące po nim stabilne utlenianie) i niekatalitycznego (końcowe dopalanie) spalania, które w trybie TC nakładają się na siebie. Stwierdzono, że poza generowaniem reaktywnych form tlenu, katalizator kryptomelanowy w postaci nanoprętów działa w trybie TC jako zapalnik, natomiast w trybie LC jako booster, który napędza proces spalania aż do osiągnięcia autogenicznego etapu dopalania.

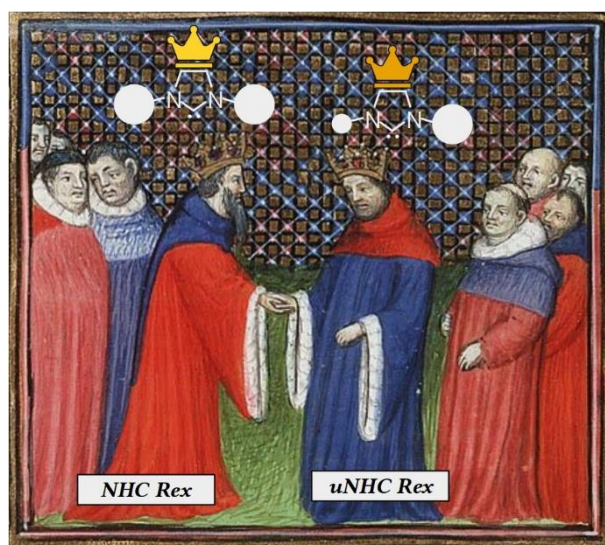
Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, Polsko-Chiński Projekt MOST (WPC1/PNOX/2019).

Od chlorku rutenu do zaawansowanych produktów organicznych: przykład metatezy olefin

Karol Grela

*Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, prof.grela@gmail.com*

Metateza olefin określona przez Królewską Akademię Nauk podczas ceremonii wręczenia Nagrody Nobla w 2005 r. „rodzącą się zieloną technologią” jest znaną metodą syntezy wiązań podwójnych C–C [1]. Reakcja ta umożliwia otrzymanie szerokiego spektrum związków organicznych o zróżnicowanej strukturze [2]. Niestety, ograniczenia wielu znanych katalizatorów metatezy utrudniają szerokie zastosowanie tej reakcji w produkcji chemicznej. Potencjalnymi obszarami zastosowań — bardzo ważnymi z przemysłowego punktu widzenia — są między innymi metateza krzyżowa [3] dostępnych α -olefin, produkcja związków makrocyklicznych (np. o zapachu piżma) w warunkach wysokiego stężenia, otrzymywanie złożonych cząsteczek związków naturalnych czy leków, itp. Z kolei, brak efektywnych katalizatorów etenolizy opóźnia powstanie np. biorafinerii, które przerabiałyby dostępny olej roślinny w cenne związki chemiczne.



W czasie wykładu umówione zostaną katalizatory rutenowe zawierające tzw. niesymetryczne ligandy NHC [4] otrzymane ostatnio w naszych laboratoriach, oraz ich przykładowe zastosowania w syntezie organicznej.

Literatura:

1. “Olefin Metathesis: Theory and Practice”, First Edition, Grela, K., Ed.; Wiley & Sons, Inc., 2014.
2. Kajetanowicz, A.; Grela, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** (2021), 13738-13756.
3. Grela, K.; Kajetanowicz, A.; Szadkowska, A.; Czaban-Józwiak, J. “Alkene Cross-Metathesis Reactions” in *Organic Reactions*, Weinreb, S. M., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2021, Vol. 106, 1–1192
4. Monsigny, L.; Kajetanowicz, A.; Grela, K. *Chem. Rec.* (2021), w druku (DOI: 10.1002/tcr.202100126)

Wybrane nanoluminofory nieorganiczne i ich sfunkcjonalizowane układy zawierające jony lantanowców: potencjał aplikacyjny i nowe perspektywy badawcze

Stefan Lis, Marcin Runowski, Teng Zheng, Małgorzata Skwierczyńska, Natalia Stopikowska, Przemysław Woźny, Venkata N. K. B. Adusumalli

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu
Poznańskiego 8, 861-614 Poznań, blis@amu.edu.pl*

W wykładzie przedstawiono wyniki badań dotyczące wybranych nanomateriałów opartych o nieorganiczne matryce (np.: fluorki, borany, fosforany, wanadany, krzemiany, etc.), które domieszkowane luminescencyjnymi jonami lantanowców, Ln, charakteryzują się efektywną emisją i wysoką stabilnością fotofizyczną. Omawiane nanomateriały ze względu na ich charakter aplikacyjny powinny wykazywać: wysoką krystaliczność, czystość fazową oraz małą wielkość i homogeniczność (wąski rozkład wielkości) nieaglomerowanych cząstek. Zsyntetyzowane, w intencjonalnie zaprojektowanych i zoptymalizowanych warunkach eksperymentalnych, nanoluminofory, luminofory upkonwersyjne ich sfunkcjonalizowane powierzchniowo nanocząstki typu rdzeń-powłoka, oraz wielofunkcyjne (np. luminescencyjno-magnetyczne) układy poddano szczegółowej charakteryzacji strukturalnej i spektroskopowej.

Omówiono przykłady nowych efektywnych nanoluminoforów (NL) i ich układów hybrydowych, które dzięki unikatowym właściwościom jonów Ln, niezastępowalnych jonami innymi pierwiastkami, znajdują obecnie i znajdą w przyszłości liczne zastosowania jako nowatorskie materiały wielofunkcyjne. Przedstawiono przykłady użycia nanoluminoforów jako materiałów optoelektronicznych, układów detekcyjnych i daktyloskopijnych. Wybrane nanoluminofory wykazujące jednocześnie efektywną emisję oraz magnetyzm (Fe_3O_4) użyto jako nowatorskie wielofunkcyjne nanomateriały, m.in. jako modyfikatory (luminescencyjne /magnetyczne), które wbudowane do włókien celulozowych, potwierdziły skuteczność ochrony dokumentów (odzieży) przed fałszowaniem [1, 2]. Omówiono luminescencyjne NL domieszkowane jonami Ln^{3+} /(lub Ln^{2+}), jako innowacyjne, czujniki optyczne ciśnienia i/lub temperatury, znajdujące zastosowanie w nanomanometrii (w zakresie wysokiego ciśnienia lub próżni) oraz w nanotermometrii w szerokim zakresie temperatury [3-5]. Luminescencyjne nanocząsteczki, domieszkowane jonami Eu^{3+} (Tb^{3+}) sfunkcjonalizowane pożądanymi cząsteczkami ligandów organicznych wykazują wysoką biokompatybilność: mogą być użyte do badań biomedycznych [6] oraz wykazały przydatność do celów analitycznych. Wysoce selektywne metody fluorescencyjne, oparte o transfer energii od jonu analitu do jonu Tb^{3+} (lub Eu^{3+}) (np. nanocząstki $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ pokryte powłoką ligandów organicznych), mogą służyć do oznaczania form specjacyjnych metali (np. WO_4^{2-} , MnO_4^- , Cu^{2+}) w próbkach wody [7].

Literatura:

1. Q. Guo, C. Zhao, L. Liao, S. Lis, H. Liu, L. Mei, Z. Jiang, *JACerS*, **100** (2017) 2221.
2. M. Skwierczyńska, M. Runowski, P. Kulpiński, S. Lis, *Carbohydrate Polymers*, **206** (2019) 742.
3. M. Runowski, N. Stopikowska, D. Szeremeta, S. Goderski, M. Skwierczyńska, S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (2019) 13389.
4. N. Stopikowska, M. Runowski, P. Woźny, S. Goderski, S. Lis, *J. Luminescence*, **228** (2020) 117643.
5. T. Zheng, M. Runowski, P. Woźny, S. Lis, V. Lavin, *J. Mater. Chem. C*, **8** (2020) 4810.
6. D. Kwiatek, L. Mrówczyńska, N. Stopikowska, M. Runowski, A. Lesicki, S. Lis, *ChemMedChem*, **15** (2020) 1490.
7. V. N.K. B. Adusumalli, M. Runowski, S. Lis, *ACS omega* **5** (2020) 4568.

Generowanie reaktywnych form małych cząsteczek nieorganicznych. Mechanizmy i aplikacje.

Grażyna Stochel¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, stochel@chemia.uj.edu.pl

Biochemia małych redoksowych cząsteczek nieorganicznych takich jak O₂, H₂O, NO, H₂S i ich pochodnych jest niezwykle bogata i skomplikowana [1]. Cząsteczki te mogą pełnić różnorodne funkcje uczestnicząc w sieciach przepływu materii, energii i informacji poczynając od udziału w procesach syntezy i degradacji wielu makrocząsteczek a kończąc na funkcjach komunikacyjnych, regulacyjnych i kontrolnych. Pełnienie tak różnych funkcji możliwe jest dzięki wykształconym i zoptymalizowanym w toku ewolucji układom związków o odpowiedniej strukturze elektronowej i geometrycznej połączonych sieciami reakcji redoksowych i kwasowo-zasadowych. Jednym z kluczowych etapów funkcjonowania tego typu systemów jest możliwość wygenerowania właściwych dla danego procesu reaktywnych form rozważanych małych cząsteczek nieorganicznych w odpowiednim stężeniu, miejscu i czasie. Poznanie mechanizmów funkcjonowania małych cząsteczek nieorganicznych w układach biologicznych może stanowić inspirację do projektowania syntetycznych układów do ich wykorzystania, na przykład w celach biomedycznych czy środowiskowych. W prezentacji przedstawione zostaną przykłady układów generowania reaktywnych form małych cząsteczek nieorganicznych i ich aplikacji opracowanych w ramach projektów prowadzonych w zespole [2-8].

Podziękowania : Projekt OPUS no. 2019/35/B/ST4/0426 (Narodowe Centrum Nauki)

Literatura:

1. Debashree Basudhar¹, Lisa A. Ridnour¹, Robert Cheng¹, Aparna H. Kesarwala², Julie Heinecke¹, and David A. Wink, *Coord Chem Rev.* 306 (2016) 708–723.
2. M. Oszejca, A. Wądołek, J. Hooper, M. Brindell, R. van Eldik, Stochel, *ChemSusChem.*, **12** (2019) 661-671.
3. J. Kuncewicz, J. M. Dąbrowski, A. Kyzioł, M. Brindell, P. Łabuz, O. Mazuryk, W. Macyk, G. Stochel, *Coord. Chem. Rev.*, **398** art. 113012 (2019) 1-32.
4. A. Regiel-Futyra, J.M. Dąbrowski, O. Mazuryk, K. Śpiewak, A. Kyzioł, B. Pucelik, M. Brindell, G. Stochel, *Coord. Chem. Rev.*, **351** (2017) 76-116.
5. M. Oszejca, M. Brindell, Ł. Orzeł, J. M. Dąbrowski, K. Śpiewak, P. Łabuz, M. Pacia, A. Stochel-Gaudyn, W. Macyk, R. van Eldik, G. Stochel, *Coord. Chem. Rev.*, **327-328** (2016) 143-165.
6. A. Franke, M. Oszejca, M. Brindell, G. Stochel, R. van Eldik, *Adv. Inorg. Chem.*, **67** (2015) 171-241.
7. E.F.F. Silva, C. Serpa, J.M. Dąbrowski, C.J.P. Monteiro, S.J. Formosinho, G. Stochel, K. Urbanska, S. Simões, M.M. Pereira, L.G. Arnaut, *Chem. A – Eur. J.*, **16** (2010) 9273-9286.
8. W. Macyk, A. Franke, G. Stochel, *Coord. Chem. Rev.*, **249** (2005) 2437-2457.

Jak pokazać to co niewidoczne: biomimetyczne analogi sideroforów jako strukturalne i molekularne sondy w obrazowaniu mikroorganizmów

Andrzej Mular¹, Yuliya Toporivska¹, Henryk Kozłowski¹, Abraham Shanzer², Clemens Decristoforo³, Elżbieta Gumienna-Kontecka¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, e-mail: elzbieta.gumienna-kontecka@chem.uni.wroc.pl

² Department of Organic Chemistry, The Weizmann Institute of Science, Rehovot 7610001, Israel

³ Department of Nuclear Medicine, Medical University Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Austria

Żelazo jest jednym z niezbędnych elementów prawidłowego funkcjonowania praktycznie każdego żywego organizmu, a mikroorganizmy wypracowały wyspecjalizowane mechanizmy jego poboru i asymilacji produkując związki organiczne zwane sideroforami, które wiążą jony Fe^{III} z bardzo wysokim powinowactwem [1]. Utworzony kompleks jest rozpoznawany przez receptory na powierzchni komórki i wprowadzany do wnętrza.

Wzrost znaczenia pełnego zrozumienia funkcjonowania systemu transportu żelaza u patogenów, jak również trudności w syntezie naturalnych, strukturalnie skomplikowanych sideroforów, skłoniły nas do badań nad ich syntetycznymi analogami = biomimetykami, wykorzystywanymi jako strukturalne sondy w procesie poboru żelaza przez mikroorganizmy [1]. Racjonalnie zaprojektowane biomimetyki sideroforów, rozpoznawane i wykorzystywane przez te same systemy wychwytu, co naturalne siderofory, mogą stanowić wyjątkową platformę badań nad kluczowymi elementami struktury, efektami ich modyfikacji oraz strategicznymi czynnikami wpływającymi na dopasowanie kompleks-receptor. Ponadto, w połączeniu z odpowiednimi markerami, np. sondami fluorescencyjnymi czy jonami radioaktywnych metali, mogą stanowić nowe, nieinwazyjne środki do obrazowania *in vivo*, które zapewnią bardziej czułe i specyficzne metody diagnozowania i rozróżniania inwazyjnych zakażeń grzybiczych, bakteryjnych, lub platformy do transportu leków, działające na zasadzie konia trojańskiego [2 - 4]. Związki, które są rozpoznawane przez wiele szczepów bakteryjnych mogą np. stanowić zakotwiczenie leków o szerokim spektrum działania lub element układu koncentrowania bakterii, natomiast związki rozpoznawane tylko przez jeden rodzaj bakterii mogą stanowić podstawę testów wykrywających obecność konkretnych mikroorganizmów np. w płynach fizjologicznych.

Podziękowania:

Badania realizowane były w ramach projektów NCN (UMO-2015/19/B/ST5/00413 oraz UMO-2017/26/A/ST5/00363), a także Akcji COST CA18202, NECTAR – Network for Equilibria and Chemical Thermodynamics Advanced Research.

Literatura:

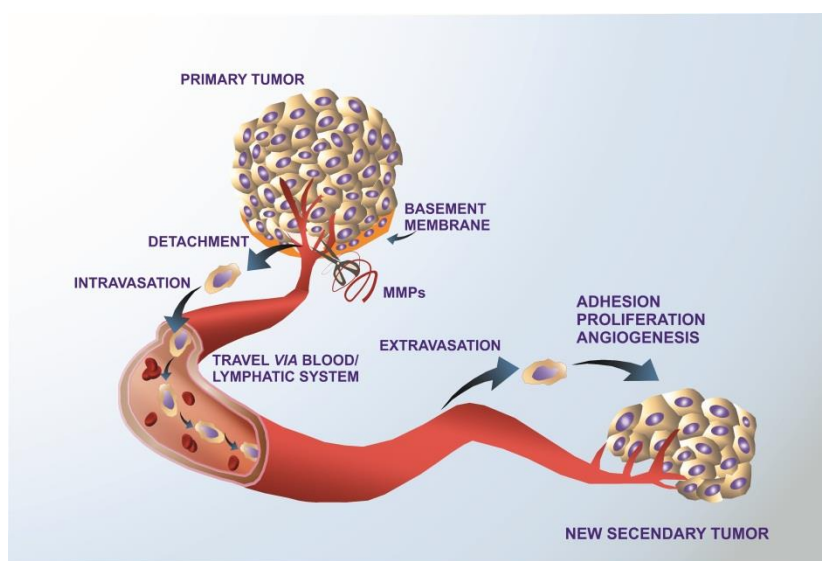
1. A. Szebesczyk, E. Olshvang, A. Shanzer, P.L. Carver, E. Gumienna-Kontecka, *Coord. Chem. Rev.*, **327-328** (2016) 84-109.
2. E. Gumienna-Kontecka, P.L. Carver, *Metal Ions in Life Sciences* 19, Walter de Gruyter GmbH, 19 (2019) 181–202.
3. J. Besserglick, E. Olshvang, A. Szebesczyk, J. Englander Joseph, D. Levinson, Y. Hadar, E. Gumienna-Kontecka, A. Shanzer, *Chem. Eur. J.*, **23** (2017) 13181-13191.
4. Y. Toporivska, E. Gumienna-Kontecka, *J. Inorg. Biochem.*, **198** (2019) 110753/1-110753/7.

Polipirydylowe kompleksy Ru(II) jako związki hamujące tworzenie przerzutów

Małgorzata Brindell, Olga Mazuryk, Iłona Gurgul, Ewelina Janczy-Cempa, Przemysław Gajda-Morszewski

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, malgorzata.brindell@uj.edu.pl

Większość związków badanych pod kątem właściwości przeciwnowotworowych działa jako środki cytotoksyczne, a zdecydowana przewaga prac skupia się na ocenie ich wpływu na guzy pierwotne. Jednak największym problemem w leczeniu nowotworów jest rozwój przerzutów. Szacuje się, że ponad 90% zgonów z powodu nowotworów jest związanych z przerzutami. Zwalczenie tworzenia i wzrostu przerzutów jest kluczem do skutecznego leczenia nowotworów, a tradycyjne metody kontroli wzrostu guza są niewystarczające [1]. Aby dostosować terapię przeciwnowotworową do tego zjawiska oprócz właściwości cytotoksycznych związków powinien hamować tworzenie przerzutów na wielu etapach tego procesu, które schematycznie przedstawiono na Ryc.1.



Ryc. 1 Etapy tworzenia przerzutów.

Przez wiele lat polipirydylowe kompleksy Ru(II) były badane jako potencjalne związki przeciwnowotworowe, a badania *in vitro* koncentrowały się na ich działaniu cytotoksycznym. W naszych badaniach wykazaliśmy, że oprócz właściwości cytotoksycznych, wybrane kompleksy polipirydylowe Ru(II) typu $[\text{Ru}(\text{dip})_2\text{L}]^{2+}$ (gdzie dip to 4,7-difenylo-1,10-fenentrolina a L to pochodne 2,2'-bipirydyny) mają wpływ na modyfikację właściwości adhezyjnych komórek, czego efektem jest m.in. hamowanie migracji i inwazji komórek nowotworowych [2,3]. W oparciu o nasze badania postawiliśmy hipotezę, że ta grupa kompleksów rutenu może być dobrym kandydatem do poszukiwania skutecznych związków łączących właściwości cytotoksyczne z przeciwp przerzutowymi.

Literatura:

- [1] Sleeman, J.; Steeg, P.S., Eur. J. Cancer, **46** (2010) 1177.
- [2] Mazuryk, O.; Suzanet, F.; Kieda, C.; Brindell, M., Metallomics, **7** (2015) 553.
- [3] Gurgul, I.; Mazuryk, O.; Łomzik, M.; Gros, Ph. C.; Rutkowska-Żbik, D.; Brindel, M, Metallomics **12** (2020) 784.

Podziękowania: Praca powstała dzięki realizacji projektu o nr 2016/21/B/NZ7/01081 finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki.

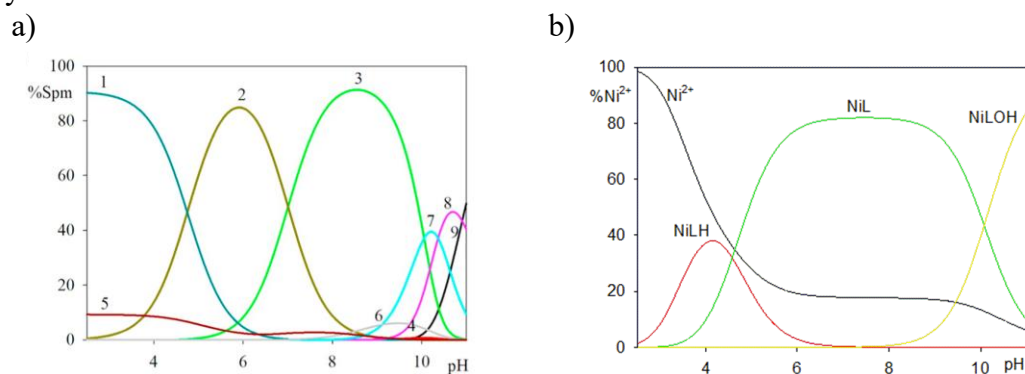
Wpływ wartości pH na właściwości kompleksujące cząsteczek występujących w organizmach żywych

Renata Jastrzab, Małgorzata T. Kaczmarek, Michał Zabiszak, Monika Skrobańska, Martyna Nowak

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu
Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, renatad@amu.edu.pl*

Określenie aktywności grup funkcyjnych cząsteczek występujących w układach biologicznych w zależności od wartości pH stanowi niezwykle istotny aspekt badań mających na celu zrozumienie procesów zachodzących w organizmach żywych. W zależności od wartości pH grupy funkcyjne związków chemicznych mogą zmienić swoje właściwości, oddziaływać niekowalencyjnie z innymi cząsteczkami występującymi w roztworze, a także tworzyć połączenia koordynacyjne z jonami metali. Nie ulega wątpliwości, że ustalenie aranżacji przestrzennej ligandów w takich związkach pozwala na ich dalsze badania pod kątem ich wpływu na procesy biochemiczne.

Jedną z metod pozwalającą na zidentyfikowanie związków kompleksowych w roztworze oraz wyznaczenie ich termodynamicznej stałej trwałości jest metoda potencjometryczna połączona z komputerową analizą danych. Pozwala ona określić przedział dominacji form w zależności od wartości pH, a co za tym idzie determinuje warunki pomiarowe do dalszych badań, Rysunek 1.



Rysunek 1. Dystrybucje form dla układów: a) kwas cytrynowy/spermina (1-(Cit)H₆(Spm), 2-(Cit)H₅(Spm), 3-(Cit)H₄(Spm), 4-(Cit)H₃(Spm), 5-H₄Spm, 6-H₃Spm, 7-H₂Spm, 8-HSpm, 9-Spm) [1] b) Ni/kwas cytrynowy [2]

Identyfikacja, na podstawie badań spektralnych, sposobu koordynacji w danych formach kompleksowych pozwala na kontynuację badań układów bardziej złożonych, które mogą przyczynić się do określenia właściwości związków chemicznych w organizmie, czy też pozwolą na projektowanie substancji, które mogą być np. nośnikami leków.

Literatura

1. M. Zabiszak, M. Nowak, M. Gabryel, K. Ogawa, M.T. Kaczmarek, Z. Hnatejko, R. Jastrzab, J. Inorg. Biochem. **198** (2019) 110715.
2. M. Zabiszak, M. Nowak, K. Taras-Goslinska, M.T. Kaczmarek, Z. Hnatejko, R. Jastrzab, J. Inorg. Biochem. **182** (2018) 37-47.

Renaissance of High Pressure Coordination Chemistry – Syntheses, Kinetics and Mechanisms

Rudi van Eldik

*Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Torun, ul. Gagarina 7, 87-100
Toruń, e-mail: rudi.vaneldik@umk.pl*

In this presentation, the author will review some of the main findings in recent years concerning the application of high pressure up to 200 – 2000 MPa in synthetic, kinetic and mechanistic coordination chemistry. In synthetic coordination chemistry, application of the diamond anvil cell is an easy way to perform phase transformations in the solid state. For kinetic and mechanistic studies, sophisticated instrumentation is required to study the mechanism of fast reactions on the milli-, micro- and nanosecond time scales. Such equipment was in general developed by coordination chemists and involved the possibility to perform liquid phase stopped-flow, flash photolysis, pulse radiolysis, and Temperature-Jump experiments in coordination chemistry as a function of pressure usually up to 200 MPa.

In the limited time available, some typical examples will be presented to illustrate the determination of the so-called activation volume and the construction of partial molar volume profiles for reversible reactions, as well as the mechanistic interpretation of such profiles.

Literature:

1. Activation and reaction volumes in solution. 3

A. Drljaca, C.D. Hubbard, R. van Eldik, T. Asano, M.V. Basilevsky and W.J. le Noble
Chem. Rev., **98**, 2167-2289 (1998)

2. Temperature and pressure effects on C-H abstraction reactions involving compound I and II mimics in aqueous solution

M. Oszajca, A. Franke, A. Drzewiecka-Matuszek, M. Brindell, G. Stochel and R. van Eldik
Inorg. Chem., **53**, 2848-2857 (2014)

This manuscript is featured on the cover of the 6th issue of *Inorg. Chem.*!

3. Metal-assisted activation of nitric oxide. Mechanistic aspects of complex nitrosylation processes

A. Franke, M. Oszajca, M. Brindell, G. Stochel and R. van Eldik
Adv. Inorg. Chem., **67**, 172-241 (2015)

4. Redox cycling in the activation of peroxides by iron porphyrin and manganese complexes. 'Catching' catalytic active intermediates

M. Oszajca, A. Franke, M. Brindell, G. Stochel and R. van Eldik
Coord. Chem. Rev., **306**, 483-509 (2016)

Sieci metaliczno-organiczne typu MOF jako aktywne składniki katalizatorów palladowych

Adam W. Augustyniak, Anna M. Trzeciak

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, e-mail: anna.trzeciak@chem.uni.wroc.pl

Materiały typu MOF (Metal Organic Frameworks), znajdują coraz więcej zastosowań w różnych obszarach chemii ze względu na swoje unikatowe właściwości wśród których warto wymienić dużą powierzchnię właściwa i znaczna objętość porów. Dzięki temu, materiały te mogą wiązać różne cząsteczki organiczne, a także związki kompleksowe metali o rozmiarach odpowiadających wielkości porów. Te cechy sieci metaliczno-organicznych pozwalają uznać je za atrakcyjne nośniki dla katalizatorów opartych na metalach przejściowych. W przypadku palladu, który należy do najaktywniejszych katalizatorów reakcji sprzęgania C-C, takich jak reakcja Hecka, Suzuki czy Sonogashiry, osadzenie go na materiale typu MOF ułatwia oddzielenie organicznych produktów i wielokrotne użycie katalizatora. Jest to atrakcyjne zarówno ze względu na wysoką cenę palladu jak i wymaganą wysoką czystość produktów organicznych.

W niektórych reakcjach aktywność katalizatora immobilizowanego w strukturze MOF okazała się wyższa niż tego samego kompleksu w warunkach homogenicznych. Przykładem może być aryłacja estragolu jodobenzenem, w której uzyskano 52% produktu stosując katalizator PdCl₂(PPh₃)₂ oraz 69% z tym samym katalizatorem immobilizowanym w strukturze Ni-MOF.

Polimery typu MOF są także bardzo dobrymi nośnikami dla nanocząstek Pd(0), co wykorzystano w reakcji karbonylującego sprzęgania Suzuki i uwodornienia p-nitofenolu w wodzie.

Oryginalnym katalizatorem jest [Pd(pymo)₂]_n (pymo = jon 2-pirydiminolanowy) w którym węzłami są jony Pd(II). Ten materiał katalizuje reakcję uwodornienia fenyloacetyleny, przy czym jeszcze wyższą aktywność wykazują kompozyty otrzymane w wyniku jego pirolizy. W zależności od zastosowanej atmosfery, N₂ lub powietrze, produktami pirolizy jest Pd/C lub PdO/C. Poprzez kalcynację Pd/C otrzymano także mieszany kompozyt o składzie PdO/Pd/C, który wykazywał inną selektywność niż materiał wyjściowy.

Rozkład termiczny materiału Pd@UiO-66-NH₂ doprowadził do otrzymania bardzo aktywnych katalizatorów karbonylującego sprzęgania Suzuki, o trwałości znacznie przewyższającej trwałość prekursora.

Przedstawione przykłady ilustrują niektóre zalety użycia polimerów typu MOF w palladowych układach katalitycznych. Można oczekiwać, że wkrótce liczba podobnych przykładów znacznie się powiększy.

Literatura:

1. L. Chen, X. Zhang, X. Cheng, Z. Xie, Q. Kuang, L. Zheng, *Nanoscale Adv.*, **2** (2020) 2628-2647.
2. A. W. Augustyniak, A.M. Trzeciak, *ChemCatChem*, **13** (2021) 2145-2151
3. S. Tarnowicz-Ligus, A. W. Augustyniak, A.M. Trzeciak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **39-40** (2019) 4282-4288
4. A.W. Augustyniak, W. Zawartka, J.A.R. Navarro, A.M. Trzeciak, *Dalton Trans.*, **45** (2016) 13525-13531
5. A.W. Augustyniak, M. Sadakiyo, J.A.R. Navarro, A.M. Trzeciak, *ChemistrySelect*, **3** (2018) 7934-7939

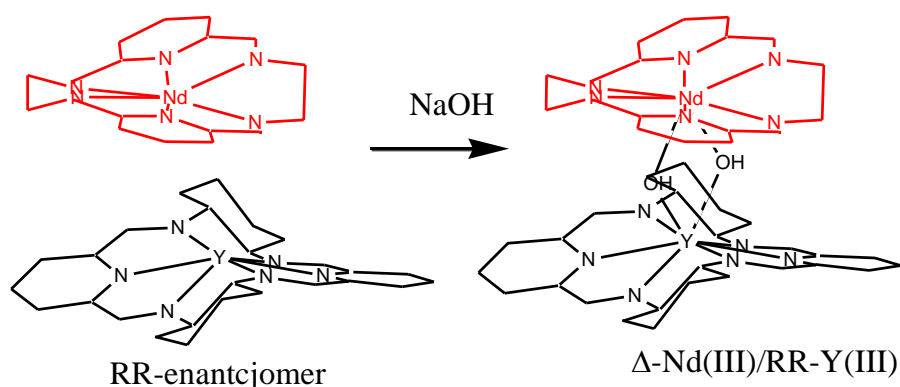
Makrocykliczne kompleksy metali ziem rzadkich – sortowanie jednostek makrocyklicznych i efekty chiralne

Jerzy Lisowski

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
jerzy.lisowski@chem.uni.wroc.pl

Zjawiska samorozpoznawania oraz sortowania cząsteczek, podobnie jak zjawiska rozpoznawania chiralnego i przenoszenia chiralności, odgrywają fundamentalną rolę w układach biologicznych. Naśladowanie selektywnych efektów tego typu cieszy się rosnącym zainteresowaniem w chemii organicznej, natomiast mniej jest przykładów takich efektów dla układów nieorganicznych. W prezentacji tej przedstawione zostaną wielordzeniowe kompleksy metali ziem rzadkich gdzie zjawiska tego typu występują.

Kompleksy lantanowców cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem nie tylko z czysto poznawczego punktu widzenia, ale także ze względu na zastosowania związane z unikatowymi właściwościami jonów lantanowców na +3 stopniu utlenienia. Niestety jony lantanowców(III) nie dają się łatwo ujarzmić i trudno jest otrzymać kompleksy o z góry założonej strukturze. Cel ten można osiągnąć stosując odpowiednio zaprojektowane ligandy makrocykliczne, na przykład heksaazamakrocykle wywodzące się z kondensacji typu 2+2 diamin z 2,6-diformylopirydyną. Makrocykle te pozwalają na uzyskanie trwałych, kompleksów z dużymi jonami lantanowców(III) i itru(III), a ich cechą charakterystyczną jest helikalne skrzywienie liganda. Jednordzeniowe kompleksy tego typu można połączyć w pary poprzez dodatkowe mostki OH^- [1, 2] lub F^- [3]. Tworzenie się tego typu dimerów związane jest z enancjoselektywnym rozpoznawaniem sześćoazotowych jednostek makrocyklicznych. Można także uzyskać analogiczne kompleksy heterodwurdzeniowe zawierające w jednej jednostce jon metalu ziem rzadkich związany z chiralnym makrocyklem wywodzącym się z trans-1,2-diaminocykloheksanu, a w drugiej jednostce inny jon lantanowca(III) związany z niechiralnym makrocyklem wywodzącym się z etylenodiaminy. Tworzenie się tych mieszanych kompleksów związane jest z przeniesieniem chiralności i generowaniem określonego skrzywienia helikalnego dla makrocyklu niechiralnego.



Literatura:

1. P. Starynowicz, J. Lisowski Dalton Trans. **48** (2019) 8717.
2. J. Lisowski, Inorg. Chem. **50** (2011) 5567
3. K. Ślepokura, G. Muller, T. A. Cabreros, J. Lisowski manuskrypt w przygotowaniu

Reakcje w fazie stałej w układach molekularnych, supramolekularnych oraz w syntezie materiałów funkcjonalnych

Janusz Lewiński^{1,2}

¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
² Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 42/52, 01-224 Warszawa
<http://lewin.ch.pw.edu.pl/>

W powszechnym przekonaniu w strukturze ciała stałego przesunięcie atomów czy cząsteczek praktycznie nie przebiegają w normalnych warunkach. W ramach wykładu zostaną zaprezentowane liczne przykłady przemian chemicznych z udziałem związków koordynacyjnych lub soli nieorganicznych, które nie tylko pokazują zgoła odmienną rzeczywistość, ale też otwierają nowe możliwości nieosiągalne dla klasycznych metod rozpuszczalnikowych.

Opierając się na wynikach własnych, w pierwszej części wykładu zaprezentowane zostaną przykłady reakcji nieorganicznych i metaloorganicznych przebiegające w ciele stałym w normalnych warunkach bez udziału zewnętrznego czynnika (ang. slow chemistry).[1,2]

Następnie, główna część wykładu zostanie poświęcona mechanochemii, tj. reakcjom indukowanym siłą mechaniczną w fazie stałej lub w układzie ciało stałe-faza gazowa. Na wybranych przykładach zostaną zaprezentowane zalety syntezy mechanochemicznej w porównaniu do klasycznych metod syntezy w roztworze na poziomie molekularnym,[3] supramolekularnym[4] i nanomateriałów,[5,6] w tym w syntezie materiałów typu MOF,[7] i organiczno-nieorganicznych perowskitów halogenkowych[8].



Literatura:

1. K. Budny, I. Justyniak, M.K. Leszczyński, J. Lewiński, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 7149.
2. K. Budny-Godlewski, M.K. Leszczyński, A. Tulewicz, I. Justyniak, D. Pinkowicz, B. Sieklucka, K. Kruczała, Z. Sojka, J. Lewiński, *ChemSusChem*. **2021**, DOI:10.1002/cssc.202101269.
3. J. Lewiński, M. Dutkiewicz, M. Lesiuk, W. Śliwiński, K. Zelga, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8266.
4. D. Prochowicz, I. Justyniak, A. Kornowicz, Z. Kaszukur, J. Lewiński, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 7367.
5. P. Krupiński, K. Sokołowski, A. M. Cieślak, J. Lewiński, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 7817.
6. P. Krupiński, A. Grala, M. Wolska-Pietkiewicz, W. Danowski, I. Justyniak, J. Lewiński, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, 9, 1540.
7. D. Prochowicz, J. Nawrocki, M. Terlecki, W. Marynowski, J. Lewiński, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 13437.
8. D. Prochowicz, M. Saski, P. Yadav, M. Grätzel, J. Lewiński, *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 3233.

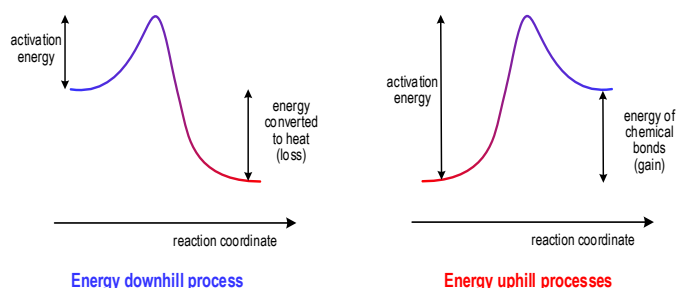
Łącząc katalizę z fotokatalizą – czego możemy oczekiwać po takiej kombinacji?

**Wojciech Macyk, Taymaz Tabari, Joanna Kuncewicz,
Marcin Kobielski, Zbigniew Sojka**

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
macyk@chemia.uj.edu.pl*

Reakcje fotokatalityczne z definicji należą do szerszej grupy reakcji katalitycznych, dlatego tytuł prezentacji może wydawać się nielogiczny. Jednak bliższa analiza mechanizmów reakcji fotokatalitycznych pokazuje, że cała reakcja obejmuje wiele etapów, zarówno indukowanych światłem, jak i ciemnych (termicznych), przy czym niejednokrotnie to te ostatnie mogą być kluczowe w kontekście wydajności całego procesu. Dobrym przykładem takich reakcji jest redukcja i utlenianie zaadsorbowanych cząsteczek zachodzące z udziałem spułakowanych ładunków [1]. Z kolei dalsze przemiany produktów pierwotnych, np. rodników, mogą być procesami katalitycznymi.

Istnieje zasadnicza różnica między fotokatalitycznym utlenianiem zanieczyszczeń a fotokatalityczną produkcją paliw słonecznych. Podobnie jak spalanie, utlenianie zanieczyszczeń jest procesem egzoenergetycznym, natomiast rozkład wody czy redukcja dwutlenku węgla to reakcje endoenergetyczne. W pierwszej grupie procesów światło wykorzystywane jest do pokonania energii aktywacji najbardziej wymagających etapów, np. aktywacji tlenu lub wiązania C-H. W rozkładzie wody fotony należy jednak traktować jak reagenty. Te różnice rzutują na teoretyczne graniczne wartości wydajności kwantowych – dla reakcji egzoenergetycznych wartości te mogą być większe od jedności (podobnie jak dla reakcji łańcuchowych inicjowanych światłem), podczas gdy dla reakcji endoenergetycznych maksymalną wartością wydajności kwantowej jest 1. Wysokie wydajności kwantowe reakcji fotokatalitycznych można uzyskać poprzez połączenie fotokatalizy z klasyczną katalizą. Podczas prezentacji omówiona zostanie możliwość połączenia takich reakcji [2].



Zmiana energii w procesach egzoenergetycznych (po lewej) i endoenergetycznych (po prawej). Energia fotonów jest wykorzystywana do pokonania energii aktywacji.

Podziękowania: Praca wykonana w ramach projektów TEAM (POIR.04.04.00-00-3D74/16) finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej oraz Solar-driven chemistry (2018/30/Q/ST5/00776) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

- [1] S. Neubert, D. Mitoraj, S.A. Shevlin, P. Pulisova, M. Heimann, Y. Du, G.K.L. Goh, M. Pacia, K. Kruczała, S. Turner, W. Macyk, Z.X. Guo, R.K. Hocking, R. Beranek, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3127-3138.
[2] T. Tabari, M. Kobielski, D. Singh, J. Duch, A. Kotarba, W. Macyk, *Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, *272*, 1189522.

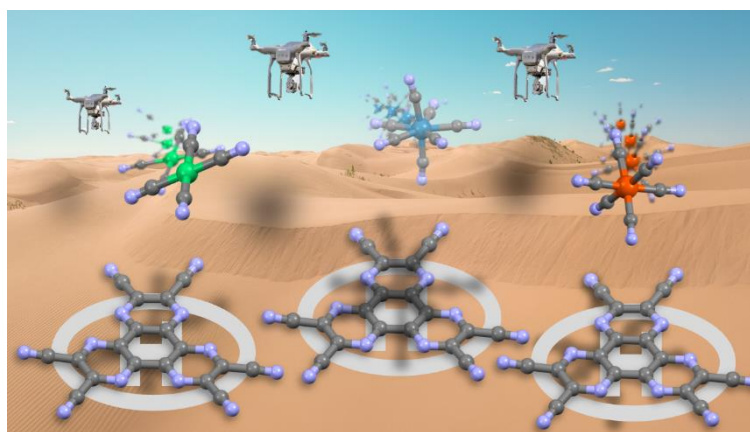
Połączenia hybrydowe z syntonami supramolekularnymi {d-metalan; π -kwas} i ich właściwości

**Robert Podgajny¹, Emilia Kuźniak-Glanowska¹, Jędrzej Kobylarczyk¹, Dorota Głosz¹,
Katarzyna Jędrzejowska¹**

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, ul. Gronostajowa, 30-387 Kraków,
e-mail: robert.podgajny@uj.edu.pl

Układy z oddziaływaniami niekowalencyjnymi anion- π budzą zainteresowanie z punktu widzenia katalizy, aktywności biologicznej, transportu anionów, światłoczułości czy organizacji strukturalnej kompleksów koordynacyjnych. Powstawanie syntonów anion- π oparte jest na π -kwasowym charakterze cząsteczek aromatycznych warunkowanym obecnością heteroatomów, obecnością podstawników wyciągających elektrony lub/i bliskością kationów. Często wspomagane jest też przez ogół dostępnych oddziaływań niekowalencyjnych w ramach efektów kooperatywnych. Z drugiej strony, struktura molekularna i elektronowa adduktów zależne są od nukleofilowego charakteru anionu, który różnicuje tendencję do przeniesienia ładunku w obrębie adduktu [1].

W tej prezentacji przedstawiamy krótki przegląd opisanych przez nas hybrydowych połączeń typu anion- π z przeniesieniem ładunku (CT) z udziałem anionowych kompleksów policyjanometalanowych oraz π -kwasów 1,4,5,8,9,12-heksaaazatrifenylnoheksakarbonitrylu (HAT(CN)₆) i tetracyjanopirazyny (TCP) [2]. Wskazane zostaną podobieństwa tych syntonów anion- π w stosunku do układów opartych o proste aniony nieorganiczne i kompleksy pierwiastków bloku p, jak również układów z udziałem innych metalanów bloku d. Nakreślone zostaną również perspektywy dalszych badań nad w. wym. układami z punktu widzenia nowych syntonów i topologii supramolekularnych, oraz właściwości: przeniesienia ładunku, wiązania anionów, właściwości magnetycznych i luminescencyjnych, a także konstrukcji molekularnych kompozytów krystalicznych.



Literatura:

1. I. A. Rather, S. A. Wagay, R. Ali, *Coord. Chem. Rev.* **415** (2020) 213327.
2. (a) J. Kobylarczyk, D. Pinkowicz, M. Srebro-Hooper, J. Hooper, R. Podgajny, *Dalton Trans.*, **46** (2017) 3482. (b) E. Kuzniak, D. Pinkowicz, J. Hooper, M. Srebro-Hooper, Ł. Hetmańczyk, R. Podgajny, *Chem. Eur. J.* **24** (2018) 16302, (c) J. Kobylarczyk, D. Pinkowicz, M. Srebro-Hooper, J. Hooper, R. Podgajny, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1215. (d) E. Kuzniak, J. Hooper, M. Srebro-Hooper, J. Kobylarczyk, M. Dziurka, B. Musielak, D. Pinkowicz, J. Raya, S. Ferlay, R. Podgajny, *Inorg. Chem. Front.*, **7** (2020) 1851. (e) E. Kuzniak-Glanowska, D. Głosz, G. Niedzielski, J. Kobylarczyk, M. Srebro-Hooper, J. G. M. Hooper, and R. Podgajny, *Dalton Trans.* **51** (2021) 170.

Wykłady

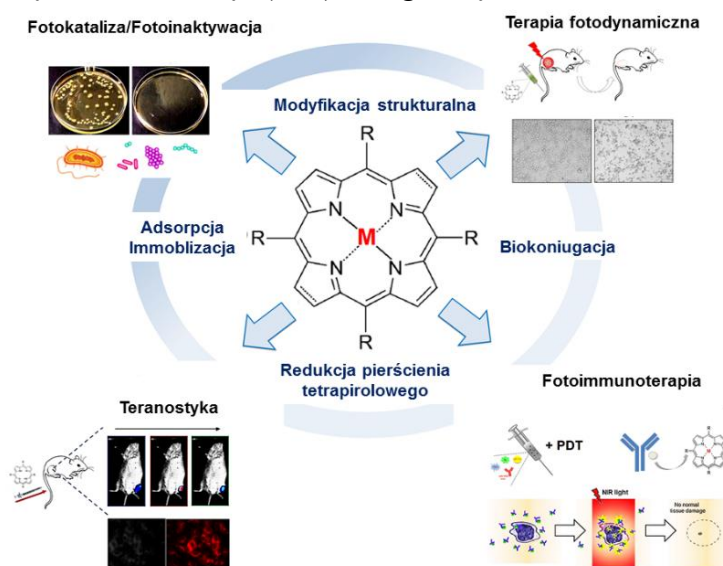
Porfiryńowe i ftalocyjaninowe kompleksy metali w fotomedycynie i fotokatalizie

Janusz M. Dąbrowski

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-338 Kraków
jdabrows@chemia.uj.edu.pl

Otrzymano bibliotekę nowych związków z grupy porfiryń i ftalocyjanin oraz scharakteryzowano je pod kątem wyboru najbardziej obiecujących fotosensybilizatorów do terapii fotodynamicznej (PDT), fotodynamicznej inaktywacji mikroorganizmów (PDI) i fotokatalizy.[1-6] Zbadano ich właściwości fizykochemiczne, spektroskopowe i fotochemiczne oraz aktywność biologiczną *in vitro* i *in vivo*. Przedyskutowano zależność między strukturą badanych (obecność jonów metali, podstawników bocznych czy redukcja piroli, **Rysunek 1**), a ich aktywnością fotochemiczną i (foto)biologiczną.

Udział reakcji fotochemicznych typu I i II został oceniony za pomocą detekcji fosforescencji tlenu singletowego, detekcji rodników metodą EPR oraz za pomocą sond fluorescencyjnych. Bakteriochloryny wydają się być obiecującą grupą fotosensybilizatorów zarówno do PDT i fotoimmunoterapii. Zastosowanie odpowiednio dobranych protokołów terapeutycznych, nie tylko prowadzi do całkowitego wyleczenia zwierząt laboratoryjnych, ale również do wyidukowania długoterminowej pamięci immunologicznej. Przejawia się to w niepojawianiu się guzów nowotworowych u zwierząt wyleczonych PDT po powtórnym wstrzyknięciu komórek nowotworowych jak też znaczącym zmniejszeniem ilości przerzutów. Odpowiednio modyfikowane halogenowe pochodne porfiryń oraz ftalocyjaninowe kompleksy metali okazały się być skutecznymi fotosensybilizatorami w fotodynamicznej inaktywacji mikroorganizmów (PDI) oraz fotokatalizatorami w usuwaniu zanieczyszczeń środowiska. Interesującą grupą związków okazały się również halogenopochodne chloryny, które charakteryzują się zdolnością do generowania tlenu singletowego, jednocześnie wykazując właściwości fluorescencyjne. Dzięki temu mogą być stosowane w teranostyce - do jednoczesnej diagnostyki i terapii nowotworów .



Rysunek 1 Zastosowane modyfikacje w obrębie pierścienia tetrapiolowego.

Interesującą grupą związków okazały się również halogenopochodne chloryny, które charakteryzują się zdolnością do generowania tlenu singletowego, jednocześnie wykazując właściwości fluorescencyjne. Dzięki temu mogą być stosowane w teranostyce - do jednoczesnej diagnostyki i terapii nowotworów .

Literatura:

1. B. Pucelik, A. Sułek, J.M. Dąbrowski, *Coord. Chem. Rev.*, **416** (2020) 213340.
2. A. Sułek, B. Pucelik, J. Kuncewicz, J. M. Dąbrowski, *Catalysis Today*, **335** (2019) 538-549.
3. R.T. Aroso, M.J.F. Calvete, B. Pucelik, G. Dubin, L.G. Arnaut, M.M. Pereira, J.M. Dąbrowski, *Eur. J. Med. Chem.*, **184** (2019) 111740.
4. M. Karwicka, B. Pucelik, M. Gonet, M. Elas, J.M. Dąbrowski, *Scientific Reports* **9** (2019) 1-15.
5. J.M. Dąbrowski, *Adv. Inorg. Chem.* **70** (2017) 343-394.
6. B. Pucelik, V. Ahsen, F. Dumoulin, J. M. Dąbrowski, *Eur. J. Med. Chem.*, **124** (2016) 284-298.

Różnice i podobieństwa strukturalne polimerów koordynacyjnych wapnia i ołowiu z heteroaromatycznymi ligandami S,O-donorowymi

**Joanna Masternak¹, Mateusz Kowalik², Barbara Barszcz¹, Katarzyna Kazimierczuk³,
Bogumiła Kupcewicz⁴**

¹ Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Uniwersytecka 7,
25-406 Kielce, e-mail: joanna.masternak@ujk.edu.pl

² Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. W. Stwosza 63, 80-308 Gdańsk,

³ Wydział Chemii, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicz 11/12, 80-233 Gdańsk,

⁴ Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Farmaceutyczny Collegium
Medicum w Bydgoszczy, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, ul. Jurasza 2, 85-089 Bydgoszcz

Metaloorganiczne struktury typu CPs i/lub MOFs są porowatymi krystalicznymi ciałami stałymi zbudowanymi z cząsteczek organicznych (ligandów mostkujących) działających jako łączniki jonów metali lub klastrów metali. MOFom opartym na jonach metali ziem alkalicznych poświęca się znacznie mniej uwagi w porównaniu z polimerami zawierającymi jony metali przejściowych. Dane literaturowe wskazują, że szczególnie nieliczne są badania nad polimerami koordynacyjnymi na bazie jonów Ca^{2+} . Jednakże, należy podkreślić, że MOFy z jonami metali ziem alkalicznych (AEMOF) wykazują dość interesujące właściwości sorpcji gazów, właściwości fotochromowe i fotoluminescencyjne [1].

Mając na uwadze unikalne właściwości polimerów AEMOF przedmiotem prezentowanych badań jest synteza nowych polimerów koordynacyjnych wapnia z kwasami tiofeno-2-karboksylovym (HL^1) i tiofeno-3-karboksylovym (HL^2) oraz tiofeno-3-etanowym (HL^3). Stwierdzono, że wybrane pięciocłonowe S,O-donorowe ligandy wykazują interesujące właściwości biologiczne: aktywność przeciwnowotworową, antymikrobiologiczną i m.in. uniemożliwiają resorpcję kości. Otrzymano trzy nowe polimery wapnia: $[\text{Ca}(\text{L}^1)_2(\text{iBuOH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**), $[\text{Ca}(\text{L}^2)_2(\text{iBuOH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**2**), $[\text{Ca}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**3**), które zostały scharakteryzowane metodami analizy elementarnej i dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach oraz metodami spektroskopowymi takimi jak: FTIR, Raman, UV-Vis i PL. Przeprowadzono również badania termogravimetryczne dla wyizolowanych kompleksów polimerycznych.

Badając możliwość zastępowalności jonów wapnia przez toksyczny jony ołowiu w układach biologicznych jako układy modelowe w celach porównawczych posłużyły otrzymane kompleksy wapnia z wcześniej opisanymi polimerami ołowiu zawierającymi ten sam łącznik [2,3]. Wstępne wyniki dowodzą, że pomimo podobieństw w wymiarach wybranych jonów metali każdy z jonów tworzy związki różniące się pod względem strukturalnym, co wynika z aktywności stereochemicznej wolnej pary elektronowej, która różnicuje otoczenie koordynacyjne w przypadku kompleksów ołowiu. Zatem zjawisko to, w obszarach zanieczyszczonych jonami ołowiu, może mieć negatywny wpływ na struktury Ca-zależne.

Literatura:

1. Y. Xiao, Z.-H. Lin, M. Li, X.-Ch. Huang, *Materials Advances*, **1** (2020) 689.
2. M. Kowalik, J. Masternak, K. Kazimierczuk, B. Kupcewicz, O. V. Khavryuchenko, B. Barszcz, *Inorganica Chimica Acta*, **471** (2018) 446.
3. M. Kowalik, J. Masternak, K. Kazimierczuk, B. Kupcewicz, O. V. Khavryuchenko, B. Barszcz, *CrystEngComm*, **22** (2020) 7025.

W kierunku „lepszych” magnesów molekularnych. Korelacja struktury i anizotropii magnetycznej.

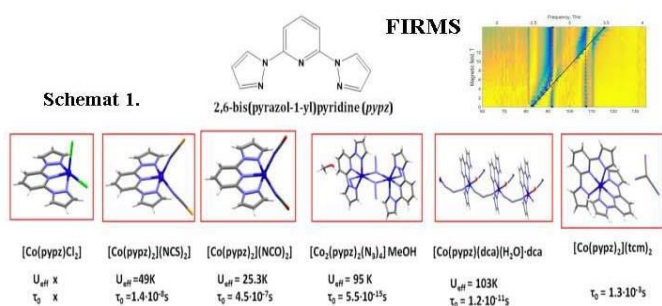
Alina Bieńko¹, Anna Świtlicka², Barbara Machura², Julia Jezierska¹, Dariusz Bieńko³.

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot–Curie 14F, 50–383 Wrocław,

² Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice,

³ Wydział Chemii, Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław

Przeprowadzone w ostatnich latach badania teoretyczne i eksperymentalne pozwoliły na ustalenie właściwości gwarantujących zachowania typu SMM czy SIM, którymi są: wysoki stan spinowy S , duża osiowa („easy-axis”) anizotropia magnetyczna (D), a także powstawanie znacznej bariery energetycznej (rosnącej z S i D) uniemożliwiającej odwrócenie namagnesowania. Właściwości te prowadzą do bistabilnych układów, o tym większym czasie relaksacji im wyższa jest bariera energetyczna. Obok parametru g , najlepszą metodą wyznaczania parametru D zarówno lokalnego jak wymiennego są pomiary EPR. Korelacja wyników badań magnetycznych ze strukturą krystaliczną i molekularną jest podstawą sterowania syntezy i właściwości otrzymywanych materiałów magnetycznych, oraz zapewnia zmianę magnetycznej anizotropii w wyniku racjonalnych zmian anizotropii strukturalnej. Osiągnięcie dużej wartości D wymaga jednak zrozumienia, w jaki sposób dostosować geometrię związku tak aby uzyskać znaczący udział sprzężenia spinowo-orbitalnego w anizotropii magnetycznej. Wyniki naszych badań przeprowadzonych dla serii otrzymanych kompleksów Co(II) z tridentnym ligandem 2,6-bis (pirazol-1-ilo) pirydyną (pypz), jej pochodnymi i halogenkowymi lub pseudohalogenkowymi ligandami (schemat 1) pokazują, że modulowanie geometrii układu jest możliwe poprzez modyfikację czynników strukturalnych: wymiana podstawnika w ligandzie, zaburzenie siły pola ligandów, wprowadzenie ligandów anionowych. Obecność wysokiej anizotropii magnetycznej wpływającej na znaczny wzrost bariery energetycznej w badanych materiałach została dodatkowo potwierdzona wysokopółowymi badaniami EPR (HF-EPR) w zakresie częstości 100–650 GHz wspomaganymi, ze względu na duże rozszczępienie poziomów energetycznych, nowatorską metodą FIRMS (Far-Infrared Magnetic Spectroscopy) polegającą na przemiataniu częstotliwościami terahercowymi i pomiarze absorpcji promieniowania jako funkcji częstotliwości. Nasze badania pokazują również, że nie tylko ujemny znak parametru D nie jest warunkiem koniecznym do obserwowania procesów relaksacji, ale również brak efektu zfs lub wysoki spin stanu podstawowego. Przykładem jest wykrycie przez nas procesów powolnej relaksacji indukowanej słabym, zewnętrznym polem magnetycznym w kompleksach Cu(II) i Cr(III) .



Okso-kompleksy tytanu(IV), jako nowy czynnik przeciwdrobnoustrojowy

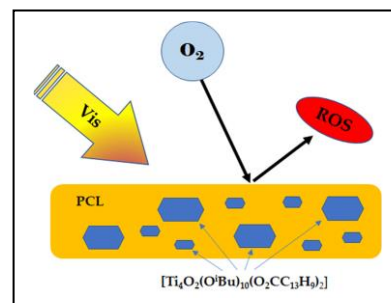
**Piotr Piszczek¹, Barbara Kubiak¹, Aleksandra Radtke¹, Patrycja Golińska²,
Piotr Dobrzyński³, Michał Sobota³**

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, e-mail: piszczek@umk.pl

² Wydział Nauk Biologicznych i Weterynaryjnych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Lwowska 1, 87-100 Toruń,

³ Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze.

Szerokie stosowanie antybiotyków doprowadziło do uodpornienia się drobnoustrojów na większość stosowanych obecnie antybiotyków, a także środków przeciwdrobnoustrojowych. Dlatego opracowanie nowych środków, mogących skutecznie zwalczać infekcje bakteryjne stanowi wyzwanie dla wielu grup badawczych. Poszukiwane są zarówno nowe preparaty farmakologiczne, jak i materiały o działaniu mikrobiobójczym. Interesującym kierunkiem badań jest wykorzystanie w tym celu materiałów bazujących na tlenkach metali o właściwościach fotokatalitycznych [1]. Włączając się w ten kierunek badań prowadzimy badania nad wykorzystaniem wielojądrowych kompleksów okso-tytanu(IV) ($[\text{Ti}_a\text{O}_b(\text{OR})_c(\text{OOCR}')_{4a-2b-c}]$ (TOCs)), jako czynników przeciwdrobnoustrojowych. Związki te wykazują właściwości zbliżone do stosowanego szeroko fotokatalizatora, jakim jest ditlenek tytanu (TiO_2). Modyfikując strukturę rdzenia $\{\text{Ti}_a\text{O}_b\}$ oraz funkcjonalizując ligandy stabilizujące rdzeń (głównie grupy karboksylanowe) możemy przesunąć absorpcję promieniowania z zakresu UV, w kierunku światła widzialnego. Zdolność cząstek fotokatalizatora do generowania reaktywnych form tlenu (ROS) pod wpływem naswietlania światłem widzialnym sugeruje, że układy te powinny wykazywać również dobre właściwości mikrobobójcze. Zagadnienie wykorzystania TOCs, jako czynników przeciwdrobnoustrojowych nie było dotychczas szerzej badane. Hydrofobowość syntetyzowanych TOCs oraz ich możliwa wrażliwość na procesy hydrolizy spowodowała, że we wszystkich eksperymentach fotokatalitycznych i biologicznych badane są układy kompozytowe otrzymywane w wyniku dyspersji TOCs w matrycach polimerowych [2,3].



Wyniki dotychczasowych badań potwierdzają bioaktywność TOCs oraz możliwość ich wykorzystania przy projektowaniu i wytwarzaniu materiałów przeznaczonych dla różnych dziedzin naszego życia, np. produkcji urządzeń medycznych, opakowań żywności, czy też samodezynfekujących się powłok.

Literatura:

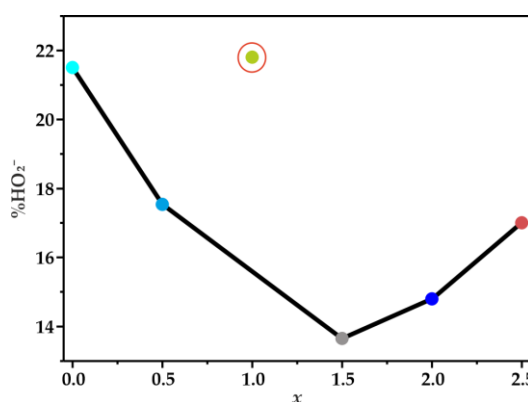
1. Ehlert, M.; Roszek, K.; Jędrzejewski, T.; Bartmański, M.; Radtke, A. Titania Nanofiber Scaffolds with Enhanced Biointegration Activity—Preliminary In Vitro Studies. *Int. J. Mol. Sci.* **2019**, *20*, 5642; Doi:10.3390/ijms20225642
2. Piszczek, P.; Kubiak, B.; Golińska, P.; Radtke, A. Oxo-Titanium(IV) Complex/Polymer Composites—Synthesis, Spectroscopic Characterization and Antimicrobial Activity Test. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 9663; doi:10.3390/ijms21249663.
3. Kubiak, B.; Radtke, A.; Topolski, A.; Wrzeszcz, G.; Golińska, P.; Kaszkowiak, E.; Sobota, M.; Włodarczyk, J.; Stojko, M.; Piszczek, P. The composites of PCL and tetranuclear titanium(IV)-oxo complexes as materials exhibiting the photocatalytic and the antimicrobial activity. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*, 7021; doi. 10.3390/ijms22137021.

Selektywność spineli żelazowo-kobaltowych osadzonych na nośnikach węglowych dotowanych N i S w reakcji redukcji tlenu w środowisku alkalicznych

Aldona Kostuch¹, Joanna Gryboś¹, Szymon Wierzbicki¹, Zbigniew Sojka¹,
Krzysztof Kruczała¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, kruczala@chemia.uj.edu.pl

Rozwój nowych elektrokatalizatorów do reakcji redukcji tlenu (ORR) o wysokiej aktywności, selektywności i trwałości jest jednym z najważniejszych wyzwań w kontekście praktycznego wykorzystania akumulatorów metalowo-powietrznych oraz ogniw paliwowych z membrana anionoprzewodząca (AEMFC) [1,2]. Rozwój tych zielonych i zrównoważonych technologii motywowany jest rosnącym zapotrzebowaniem na alternatywne źródła energii o niskim wpływie na środowisko. Ogniwa AEMFC cieszą się coraz większym zainteresowaniem przede wszystkim ze względu na ich potencjał do znacznego obniżenia kosztów produkcji [3]. Jednym z problemów koniecznych do rozwiązania, aby było możliwe szersze zastosowanie tego typu ogniw, jest obniżenie kosztów produkcji katalizatorów. W niniejszym badaniach zbadaliśmy wydajność w ORR tanich katalizatorów na bazie metali nieszlachetnych składających się z nanorozmiarowych mieszanych spineli Fe-Co osadzonych na mezoporowatym nośniku węglowym domieszkowanym N,S (N,S-MPC). Zsyntetyzowane materiały zostały dokładnie scharakteryzowane za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i spektroskopii Ramana (RS).



Rysunek 1. Procent HO₂⁻ w funkcji zawartości żelaza w spinelu Fe_xCo_{3-x}O₄.

Aktywność katalityczną zbadano metodami elektrochemicznymi, głównie techniką wirującej elektrody z dyskiem (RRDE). Szczegółowa analiza składu fazowego za pomocą S/TEM/EDX i Ramana wykazała, że dominującym spinelowi mieszanemu żelazowo-kobaltowemu towarzyszą mniejsze frakcje czystego spinelu kobaltowego i wysoce zdyspergowanych tlenków żelaza (Fe₂O₃ i Fe₃O₄). Udział poszczególnych faz i stopień ich aglomeracji na nośniku węglowym miały wpływ na selektywność otrzymanych katalizatorów. Stwierdzono, że spinel żelazowo-kobaltowy znacznie poprawia selektywności katalizatora w kierunku pożądanej reakcji 4 elektronowej, w porównaniu z czystym spinelem kobaltowym, podczas gdy tlenki żelaza

zmniejszają selektywność katalizatora (Rysunek 1).

Podziękowania: Praca została zrealizowana w ramach projektu NCN 2017/27/B/ST5/01004.

Literatura:

1. A. Kostuch, J. Gryboś, P. Indyka, L. Osmieri, S. Specchia, Z. Sojka, K. Kruczała, *Catalysis Science & Technology*, 8 (2018), 642.
2. H. Gao, S. Liu, Y. Li, E.D. Conte, Y. Cao, *Energies* 10 (2017), 1787.
3. S. Wierzbicki, (...), K. Kruczała, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020), 7630.
4. A. Kostuch, J. Gryboś, S. Wierzbicki, Z. Sojka, K. Kruczała, *Materials*, 14 (2021), 820.

Od modyfikacji powierzchniowej do heterozłączy – wpływ modyfikacji powierzchni na fotoaktywność TiO₂

Joanna Kuncewicz¹, Magdalena Pilzak¹, Jakub Zakonek¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, e-mail: kuncewic@chemia.uj.edu.pl

Półprzewodniki szerokopasmowe znajdują szerokie zastosowanie w układach pozwalających na konwersję energii świetlnej w chemiczną (jak np. rozkład fotokatalityczny wody), bądź na wykorzystanie tej energii w procesach utlenienia lub redukcji zanieczyszczeń czy inaktywacji mikroorganizmów. Ze względu na pasmową strukturę elektronową wzbudzenie takich materiałów prowadzi do wygenerowania mobilnych dziur oraz elektronów, które z kolei wykorzystywane są w procesach redoksowych zachodzących na powierzchni tych materiałów. Fotoaktywność półprzewodników w dużej mierze zależy od wydajności procesu separacji fotogenerowanych ładunków. Niestety w większości przypadków nawet do 90% wygenerowanych par elektron-dziura rekombinuje zanim zdążą dotrzeć do powierzchni materiału. Wydajna separacja ładunków jest możliwa w obszarze, w którym występuje pole elektryczne. Gradient potencjału elektrycznego występujący zwykle przy powierzchni materiału zapewnia takie warunki. Podobnie jest z obszarem załącza – a więc w miejscu, w którym kontaktują się ze sobą dwa różne materiały. Zarówno modyfikacja morfologii powierzchni materiału, jak i modyfikacja jego powierzchni monowarstwą zaadsorbowanych związków, czy też warstwą innego materiału znacząco wpływają na rozkład i wypełnienie stanów powierzchniowych półprzewodnika. Tak wywołana zmiana rozkładu ładunków przy powierzchni materiału w istotny sposób zmienia wydajności procesów rekombinacji fotogenerowanych ładunków. Ponadto, wywołana w ten sposób zmiana gęstości stanów powierzchniowych wpływa na zakres spektralny fotoaktywności materiału oraz jego aktywność w zakresie promieniowania o energii mniejszej niż przerwa wzbroniona [1,2].

W niniejszej pracy przedstawione zostaną wyniki badań nad wpływem zmiany morfologii tlenku tytanu(IV) oraz modyfikacji jego powierzchni zarówno monowarstwą organicznych ligandów, jak i otrzymanymi przy wykorzystaniu tych monowarstw strukturami metalo-organicznymi, na wydajności generowania i separacji ładunków. Przedstawione zostaną zarówno wyniki pomiarów fotoelektrochemicznych, spektroelektrochemicznych oraz testów fotokatalitycznych, jak i pomiarów pracy wyjścia oraz fotonapięcia powierzchniowego (SPV).

Podziękowania:

Praca została wykonana w ramach grantu Sonata (2017/26/D/ST4/00642) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura:

1. W. Macyk, K. Szaciłowski, G. Stochel, M. Buchalska, J. Kuncewicz, P. Łabuz, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010).
2. J. Kuncewicz, K. Koroński, P. Majewska, W. Adamowicz, W. Macyk, *Appl. Surf. Sci.*, **473** (2019) 1066.

Komunikaty

Wpływ mutacji reszt histydylowych na stabilność kompleksów cynku domen α -5 białek SmtB i BigR4

Anna Rola¹, Robert Wieczorek¹, Henryk Kozłowski², Karolina Krzywoszyńska²,
Sławomir Potocki¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
 slawomir.potocki@chem.uni.wroc.pl

² Wydział Nauk o Zdrowiu, Uniwersytet Opolski, ul. Katowicka 68, 45-060 Opole

Rosnąca liczba patogenów lekoopornych stała się jednym z głównych problemów zdrowotnych, nie wyłączając infekcji wywołanych *Mycobacterium tuberculosis* [1, 2]. Jedną z możliwych odpowiedzi układu odpornościowego ssaków na zakażenie prątkami gruźlicy jest wzrost stężenia cynku w fagosomach [3, 4]. Białko SmtB prątków należy do rodziny regulatorów transkrypcji ArsR/SmtB, które w obecności wysokich stężeń metali, warunkuje ich przeżycie.

Projekt skoncentrowany jest na domenach α 5 wiążących cynk białek SmtB/BigR4 (drugi będący homologiem SmtB z niepatogennej *M. smegmatis*) i dwóch mutantach BigR4, co ma na celu określenie wpływu mutacji na koordynację i termodynamiczne właściwości kompleksów. Badane sekwencje są następujące:

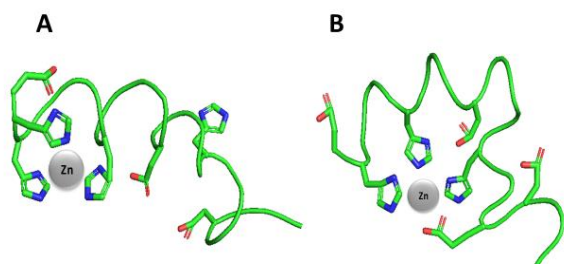
L1 – Ac-₁₀₁DHHLAHIVVDAIAHASEDRR₁₂₀ (BigR4),

L2 – Ac-₁₀₁DHALAHIVVDAIAHASEDRR₁₂₀ (mutant 1),

L3 – Ac-₁₀₁DHHLAHIVVDAIAAAAASEDRR₁₂₀ (mutant 2),

L4 – Ac-₁₁₆DHHLAHIVLDAVAHAGEDAI₁₃₅ (SmtB).

W pracy określono specyfikę oddziaływania metal-ligand oraz opisano wpływ mutacji na właściwości koordynacyjne badanych układów [5]. Stabilność kompleksów cynku określono metodą potencjometryczną, a miejsca koordynacyjne wyznaczono za pomocą eksperymentów 2D NMR i obliczeń DFT. Kompleksy Zn(II)-BigR4 są bardziej stabilne, niż Zn(II)-SmtB. Zamiana jednej z histydyn na alaninę powoduje, co zaskakujące, wzrost stabilności kompleksów cynku z domeną L2 [5], co zostało potwierdzone metodami potencjometrycznymi i DFT (Rys. 1).



Rysunek 1. Postulowana koordynacja cynku w kompleksach L1 (A) i L2 (B) przy pH 7,20. W obu przypadkach zaangażowane są trzy reszty His; w przypadku L2 zaobserwowano zaangażowanie reszt Glu.

Podziękowania:

Dziękujemy za wsparcie finansowe Narodowego Centrum Nauki (UMO-2017/26/D/ST5/00372).

Literatura:

1. World Health Organization, Global tuberculosis report 2020, 2020.
2. J. Wątyły, S. Potocki, M. Rowińska-Żyrek, Chemistry-A European Journal, 22 (2016) 15992.
3. M. Niederweis, F. Wolschendorf, F. Mitra, O. Neyrolles, Immunol Rev., 264 (2015) 249.
4. S. Potocki, P. Delgado, D. Dudek, A. Janicka-Kłós, H. Kozłowski, M. Rowińska-Żyrek, Inorganica Chimica Acta, 488 (2019) 255.
5. A. Rola, R. Wieczorek, H. Kozłowski, K. Krzywoszyńska, S. Potocki, Dalton Trans. (2021), zaakceptowana do druku.

Analiza konformacji i oddziaływań niekowalencyjnych krystalicznych sulfonamidów z ugrupowaniem metoksyfenylowym

**Mateusz Kowalik¹, Jakub Brzeski¹, Małgorzata Gawrońska¹,
Katarzyna Kazimierczuk², Mariusz Makowski¹**

¹ *Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk,
e-mail: mateusz.kowalik@ug.edu.pl*

² *Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

Sulfonamidy są ważną klasą leków przeciwdrobnoustrojowych stosowanych w infekcjach bakteryjnych, grzybiczych i pierwotniakowych. Związki te badane są także pod kątem zastosowania w chemioterapii, leczeniu choroby Alzheimera, infekcjach wirusowych, jako leki przeciwdrgawkowe i inne. Jednak szeroka oporność drobnoustrojów na obecnie stosowane leki oraz skutki uboczne ich stosowania zmuszają do poszukiwania nowych syntetycznych analogów sulfonamidowych [1]. Właściwości biologiczne związków zależą głównie od ich kształtu oraz obecności określonych grup funkcyjnych. Kształt cząsteczki określony jest przez konformację wynikającą z możliwości rotacji wokół wiązań pojedynczych [2]. Z kolei grupy funkcyjne są zdolne do tworzenia różnorodnych oddziaływań międzycząsteczkowych, które stoją u podstaw istnienia procesów biochemicznych odpowiedzialnych za stany fizjologiczne i patologiczne żywych organizmów [3]. Najważniejszą klasą oddziaływań są wiązania wodorowe, jednak inne typy kontaktów, tj. oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ lub typu dziur σ/π , są niemniej istotne [4]. Dlatego dogłębna analiza stanów konformacyjnych oraz donorów i akceptorów wiązań wodorowych, a także całej architektury upakowania cząsteczek w sieci krystalicznej jest istotnym aspektem w badaniach nad poszukiwaniem nowych bioaktywnych związków chemicznych.

Celem pracy było otrzymanie czterech krystalicznych sulfonamidów z ugrupowaniem metoksyfenylowym oraz analiza konformacji i oddziaływań niekowalencyjnych przy zastosowaniu metod eksperymentalnych oraz teoretycznych. Zbadana została elastyczność konformacyjna mostka łączącego dwa pierścienie fenylowe w stanie krystalicznym, a także teoretycznie wyliczono konformacje o minimalnej energii. Architekturę upakowania i sieć wiązań wodorowych opisano za pomocą notacji grafowej. Analiza powierzchni Hirshfelda ujawniła obszary silniejszych kontaktów i pozwoliła wskazać względny udział różnych kontaktów niekowalencyjnych w upakowaniu. Obliczenia MEPS pomogły rozróżnić regiony bogate i ubogie w elektrony oraz wskazać najlepsze donory i akceptory wiązania wodorowego. Zastosowanie metody QTAIM pozwoliło wyjaśnić wpływ grup funkcyjnych i uporządkowania cząsteczek na siłę poszczególnych oddziaływań niekowalencyjnych w kryształach.

Podziękowania:

Praca finansowana ze środków przyznanych przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu OPUS nr UMO-2019/33/B/ST4/00031.

Literatura:

1. S.K. Verma, R. Verma, F. Xue, P.K. Thakur, Y.R. Girish, K.P. Rakesh, *Bioorg. Chem.*, **105** (2020) 104400.
2. S. Senger, C. Chan, M.A. Convery, J.A. Hubbard, G.P. Shah, N.S. Watson, R.J. Young, *Bioorg. & Med. Chem. Lett.*, **17** (2007) 2931.
3. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002) 48.
4. J. Černý, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9** (2007) 5291.

Fotobiologiczne właściwości polipirydylowych kompleksów rutenu zawierających 4,7-difenylo-1,10-fenantrolinę

Olga Mazuryk¹, Ewelina Janczy-Cempa¹, Justyna Kuśnierz¹, Dorota Rutkowska-Zbik², Grażyna Stochel¹, Małgorzata Brindell¹

¹ Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Gronostajowa 2, Kraków, 30-387, Polska
e-mail mazuryk@chemia.uj.edu.pl

² Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN im. Jerzego Habera, Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska

Polipirydylowe kompleksy Ru(II) ze względu na swoje interesujące właściwości fotofizyczne, które można kontrolować poprzez odpowiedni dobór ligandów są obiektem badań wielu naukowców. Jeden z kompleksów, TLD-1433, znajduje się obecnie w II fazie badań klinicznych w leczeniu nienaciekającego raka pęcherza moczowego, co motywuje do poszukiwania nowych fotosensybilizatorów w tej grupie cząsteczek [1, 2].

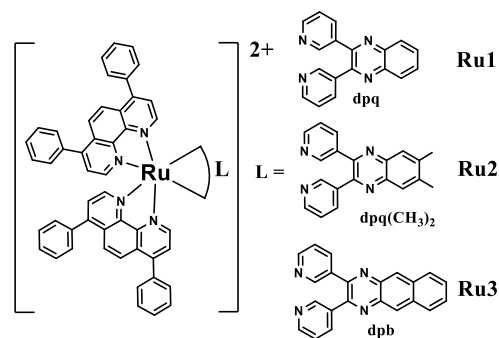
Celem prezentowanych badań była ocena potencjału fotodynamicznego serii polipirydylowych kompleksów rutenu(II) zawierających ligandy 4,7-difenylo-1,10-fenantroliny (dip) oraz 2,3-bis(2-pirydylo)chinoksalinę i jej pochodne. Przeprowadzona została charakterystyka fotofizyczna zsyntezowanych kompleksów przy wykorzystaniu spektroskopii UV-Vis, spektrofluorescencji oraz obliczeń DFT. Zbadano możliwość generowania tlenu singletowego oraz innych typów reaktywnych form tlenu w roztworze, również w warunkach obniżonego stężenia tlenu (hipoksji). Badania biologiczne wykazały, że kompleksy Ru są związkami cytotoksycznymi zarówno w warunkach normoksji jak i hipoksji. Sugeruje to, iż mechanizmy odporności indukowane obniżonym stężeniem tlenu nie modyfikują znacząco aktywności badanych kompleksów. Badania fotobiologiczne wykazały, że Ru1 jest najbardziej fototoksycznym związkiem w serii badanych kompleksów, posiadając indeks fototerapeutyczny > 30. Wykazuje on aktywność zarówno przy naświetlaniu światłem niebieskim (465 nm) jak i czerwonym (630 nm). Jego działanie fotocytotoksyczne opiera się na generowaniu H₂O₂, HO• i ¹O₂. Pozostałe kompleksy Ru okazały się zbyt cytotoksyczne, żeby być efektywnymi fotosensybilizatorami.

Większość badań nad nowymi układami do zastosowań w PDT ocenia jedynie produkcję ¹O₂, mając na uwadze przewagę fotoprocessów typu II w obserwowanej aktywności biologicznej. Uzyskane przez nas wyniki wskazują natomiast na istotną rolę procesów typu I w obserwowanej aktywności fotobiologicznej kompleksów Ru i sygnalizują potrzebę poszerzenia zakresu testowania fotosensybilizatorów na bazie Ru w celu ich rzetelnej oceny.

Podziękowania: Praca finansowana z projektu badawczego NCN DEC-2013/11/N/ST5/01606

Literatura:

- [1] S.A. McFarland, A. Mandel, R. Dumoulin-White, G. Gasser, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 56 (2020) 23-27.
[2] S. Monro, K.L. Colón, H. Yin, J. Roque, P. Konda, S. Gujar, R.P. Thummel, L. Lilge, C.G. Cameron, S.A. McFarland, *Chem. Rev.*, 119, (2019) 797-828.



Homo i heterometaliczne fosfinowe kompleksy z jonami Cu, Ru oraz Ir - czyli trzech muszkieterowie kontra nowotwory.

Urszula Katarzyna Komarnicka¹, Sandra Koziel¹, Daria Wojtala¹, Miłosz Siczek¹, Barbara Pucelik², Grażyna Stochel³, Agnieszka Kyzioł³, Pavel Kopel⁴, Stefano Caramori⁵, Francesco Tisato⁶, Marina Porchia⁷, Alina Bieńko¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, e-mail: urszula.komarnicka@chem.uni.wroc.pl

²Małopolskie Centrum Biotechnologii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 7A, 30-387 Kraków

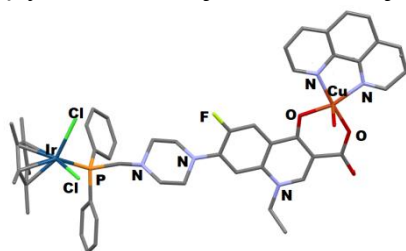
³ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

⁴Department of Chemistry and Biochemistry, Mendel University in Brno, Zemedelska 1, CZ-613 00 Brno, Czech Republic

⁵Dipartimento di Scienze chimiche, farmaceutiche ed agrarie, Via Fossato di Mortara 17 44121 – Ferrara

⁶ICMATECNR, Corso Stati Uniti 4, 35127 Padova, Italy

Choroby nowotworowe są jednym z największych problemów ludzkości w ostatnich dziesięcioleciach [1,2]. Obecnie w chemioterapii nowotworów szeroko stosowane są cisplatyna i inne pochodne Pt(II). Jednak wrodzona i/lub nabyta lekooporność, toksyczność i skutki uboczne są głównymi wadami takich leków bazujących na jonach Pt(II) [3,4]. Te wady kliniczne spowodowały szeroko zakrojone poszukiwania innych środków o ulepszonych właściwościach farmakologicznych także zawierających w swojej strukturze jony metali [5]. Obecnie, uwaga naukowców skupiona jest na projektowaniu i otrzymywaniu związków bazujących na takich jonach metali jak Ru, Cu a ostatnio Ir [6-8].



Struktura krystaliczna kompleksu IrPnRuCp* (Ir(η^5 -Cp*)Cl₂PPh₂CH₂-norfloxacinCu(NO₃)(2,9-dimethyl-1,10-phenantrolina), gdzie Cp* to pentamethylcyclopentadienyl.

Otrzymano bibliotekę jedno i dwurdzeniowych fosfinowych kompleksów z jonami metali (Cu, Ir oraz Ru) a następnie wybrane związki zamknięto w liposomy i micelle. Ponadto scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne wszystkich syntetyzowanych układów oraz ich wstępną aktywność biologiczną wobec komórek nowotworowych i zdrowych. Kompleksy które wykazały najlepszą aktywność biologiczną zostały poddane badaniom mechanistycznym, które jednoznacznie wykazały, że mają one inny mechanizm działania niż znane do tej pory kompleksy a bazie jonów platyny.

Literatura:

1. A. Jemal, R. Siegel, E. Ward, T. Murray, J. Xu, C. Smigal, *Cancer J Clin.*, 2006, 56, 106
2. A. Jemal, F. Bray, M.M. Center, J. Ferlay, E. Ward, D. Forman, *CA Cancer J Clin.*, 2011, 61, 69
3. M.A. Fuertes, C. Alonso, J.M. Pérez, *Chem Rev.*, 2003, 103, 645
4. C.A. Rabik, M.E. Dolan, *Cancer Treat. Rev.*, 2007, 33, 9
5. A. Sparreboom, J. Verweij, *Clin. Pharmacol. Ther.*, 2009, 85, 113
6. D. Kakde, D. Jain, V. Shrivastava, R. Kakde, A.T. Patil, *J Appl Pharm Sci.*, 2011, 9, 1
7. M. Valko, H. Morris, M.T. Cronin, *Curr. Med. Chem.*, 2005, 12, 1161
8. R.A. Festa, D.J. Thiele, *Curr. Biol.*, 2011, 21, 877

The authors gratefully acknowledge financial support from the Polish National Science Centre

(Grant 2016/23/D/ST5/00269).  NATIONAL SCIENCE CENTRE
POLAND

Antybiotyki sulfonamidowe kontra ich kompleksy z Ru(III): analiza zdolności oddziaływania z biomolekułą CT-DNA

Agnieszka Chylewska, Paulina Spisz, Sandra Ramotowska, Aleksandra Dąbrowska,
Mariusz Makowski

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk,
e-mail: agnieszka.chylewska@ug.edu.pl*

Aktywność biologiczna każdego związku koordynacyjnego jest funkcją stopnia utlenienia jonowego centrum metalicznego oraz charakteru koordynowanych ligandów. Uzyskanie maksimum aktywności biologicznej takich układów połączone z minimalizacją ich toksycznego działania można symulować poprzez określenie sposobu oddziaływania oraz transformacji jakim ona ulega. W ten sposób uzyskuje się pożądany indeks terapeutyczny nowych substancji, a jego przewidywanie i określanie stanowi obecnie dominujący i interesujący kierunek badawczy.

Zainteresowanie naukowe połączeniami kompleksowymi jonu rutenu(III) z pochodnymi sulfonamidowymi w kontekście poszukiwania nowych kandydatów na leki o działaniu przeciwnowotworowym, wynika z ich właściwości: (i) szybkość wymiany (uwalniania) ligandów sulfonamidowych oraz możliwości jej kontrolowania w oparciu o koordynację tych ligandów i znane właściwości; (ii) możliwości zmiany stopnia utlenienia jonowego centrum (+4/+3/+2) w warunkach fizjologicznych - sterowanie potencjałem redoks; (iii) podobieństwo właściwości jonu Ru(III) do jonu Fe(III), np. analogia sposobu wiązania biomolekuł, tj.: transferyna, BSA, HSA czy DNA [1].

Komunikat będzie stanowił omówienie części rezultatów przeprowadzonych miareczkowań spektrofotometrycznych w formie szczegółowej analizy porównawczej (sposób, siła oddziaływania z określeniem liczby miejsc wiążących w CT-DNA) wykonanej dla czterech obiektów badawczych: sulfatiazolu (STZ), sulfamerazyny (SMZ) oraz $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{STZ})_2]\text{Cl}_3$, $[\text{RuCl}(\text{OH}_2)(\text{SMZ})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dobór sulfonamidowych leków jako ligandów (STZ i SMZ), opierał się na ich potwierdzonych właściwościach terapeutycznych; stanowią one jedne z pierwszych leków szeroko stosowanych jako środki chemioterapeutyczne i zapobiegawcze w różnorodnych schorzeniach [2]. Wiadomo, że modyfikacja grupy sulfonamidowej w takich ligandach, skutkująca lipofilowością grupy, odgrywa znaczącą rolę w wiązaniu białek [3]. Warto zatem rozważyć czy związanie STZ lub SMZ w kompleksy z jonami Ru(III) przyniesie podobne rezultaty do wspomnianych wyżej, ze zmianą wiązanej biomolekuły na CT-DNA. Co ciekawe, brakuje w literaturze naukowej takich analiz zdolności wiązania sulfonamidowych leków z potencjalnym celem CT-DNA w odniesieniu do oddziaływania ich innych form – kompleksy Ru(III) – z tym wewnątrzkomórkowym celem molekularnym.

Podziękowania:

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki OPUS nr UMO-2019/33/B/ST4/00031.

Literatura:

1. A. Chylewska, M. Biedulska, P. Sumczyński, M. Makowski, *Curr. Med. Chem.*, **25** (2018) 1729.
2. N. Anand, *Medicinal Chemistry*, Vol 2, 5th ed, roz. 33, New York, Wiley- Interscience, 1996.
3. A. Alsughayer, A.-Z. A. Elassar, S. Mustafa, F. Al Sagheer, *J. Biomat. Nanobiotech.* **2** (2011) 144.

Nowe kompleksy złota(III) jako alternatywa dla leków na bazie Pt(II)- badania strukturalne i biologiczne

Magdalena Malik¹, Dariusz C. Bieńko¹, Urszula K. Komarnicka², Agnieszka Kyzioł³, Anna Świtlicka⁴, Edyta Dyguda-Kazimierowicz¹

¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, ul. Smoluchowskiego 23, 50-375 Wrocław, magdalena.malik@pwr.edu.pl

² Wydział Chemii, Uniwersytet Wroclawski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,

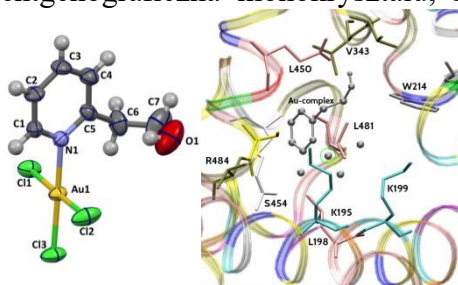
³ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,

⁴ Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

Lecznicze właściwości złota opisywane były przez Arystotelesa i Paracelsusa, który zalecał stosowanie złota do terapii chorób wenerycznych, trądu, trudno gojących się ran, a także padaczki. Między VII a XIX wiekiem sole złota wykorzystywano również do leczenia kiły, chorób zakaźnych i pasożytniczych, serca, a nawet gruźlicy. Powszechna była również *chryzoterapia*, czyli leczenie solami złota. Kompleksy Au(III) to w większości związki o LK=4, które charakteryzuje geometria płaska kwadratowa, czyli taka sama, jak w przypadku kompleksów z izoelektronowym jonom Pt(II).

Główne naukowe przesłanki do badania związków Au(III) [Xe]5d⁸ jako potencjalnych leków przeciwnowotworowych to m.in. izoelektronowość i izostrukuralność związków kompleksowych Au(III) z cisplatiną, a zarazem mniejsza zapadalność na nowotwory złośliwe wśród pacjentów chorych na RZS (Reumatoidalne Zapalenie Stawów) stosujących terapię związkami kompleksowymi złota(I). Projektowanie efektywnych terapeutycznie związków Au(III) polega na odpowiednim doborze ligandów tak, aby spowolnić niepożądane w terapii reakcje hydrolizy. Ligandami tworzącymi trwałe kompleksy Au(III) są m.in. opisywane bidentne ditiokarbaminiany oraz *N*-donorowe związki chelatujące, np. pochodne pirydyny [1] i imidazopirydyny (prezentowane w tym wystąpieniu).

Dla zsyntezowanych związków wykonano badania strukturalne: analiza rentgenograficzna monokryształu, spektroskopia IR (ciała stałego i w DMSO), Ramana, ¹H NMR wspomagane obliczeniami teoretycznymi oraz wstępne badania określające aktywność biologiczną połączone z dokowaniem molekularnym. Związek złota(III) z 2-hydroksyetylopirydyną (Rys 1.) największą aktywności wykazuje przeciwko ludzkiemu gruczolakorakowi płuc (A549) i piersi (MCF7), większą niż cisplatina, a jednocześnie okazał się mniej toksyczny wobec zdrowych komórek. Jego zauważalna aktywność związana jest z multimodalną interakcją z DNA z przewagą wiązania mniejszych rowków i brakiem generowania rodników hydroksylowych. Dodatkowo wykazaliśmy silne wiązanie kompleksu z albuminą ludzką (HSA), bez wpływu na jej strukturę drugorzędową [1].



Rys 1. Struktura kompleksu AuCl₃(2-pyridineethanol) (z lewej) oraz kompleks poddany dokowaniu.

Literatura:

1. M. Malik, D. C. Bieńko, U. K. Komarnicka, A. Kyzioł, M. Dryś, A. Świtlicka, E. B. Dyguda-Kazimierowicz, W. Jedwabny, J Inorg Biochem, **215** (2021) 1-14.

Adsorpcja i degradacja błękitu metylenowego poprzez aktywację H_2O_2 na mieszanym tlenku NbCeO_x

**Piotr Pietrzyk¹, Łukasz Wolski², Kamila Sobańska¹, Joanna Gryboś¹,
Adrian Walkowiak², Marcin Frankowski², Maria Ziólek²**

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, e-mail pietrzyk@chemia.uj.edu.pl

² Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

Zaawansowane procesy utleniania (AOP) oparte są na wytwarzaniu reaktywnych form tlenu (ROS) generowanych w procesach katalitycznych bądź fotokatalitycznych. Funkcjonalne nanomateriały nieorganiczne, które są aktywne w generowaniu ROS, mogą w rzeczywistości naśladować reaktywność chemiczną enzymu peroksydazy i dlatego są określane jako nanozymy [1]. W pracy tej badano mieszane tlenki CeNbO_x oraz kompozyty tlenkowe na bazie ZrO₂, Nb₂O₅ i tlenków Co, Fe o strukturze spineli jako układy odniesienia. Otrzymane materiały scharakteryzowano za pomocą metod obrazowania XRD, TEM-EDS w połączeniu z mapowaniem spektroskopowym z dyspersją energii oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Różne rodzaje ROS, takie jak rodnik hydroksylowy ($\cdot OH$), rodnik ponadtlenkowy ($O_2^{\cdot -}$) i anion nadtlenkowy (O_2^{2-}) zostały wykryte i scharakteryzowane za pomocą technik spektroskopii EPR, Ramana i UV-vis. W przypadku pomiarów EPR, reaktywne formy wykrywano za pomocą pułapki spinowej DMPO. Reaktywność chemiczną otrzymanych materiałów badano w testowych reakcjach utleniania o-fenylendiaminy (OPD) i rozpuszczalnego w wodzie błękitu metylenowego (MB), jako przykładu zastosowania AOP [2].

Obrazowanie STEM-EDS i dyfrakcja elektronowa potwierdziły powstawanie dominującej fazy CeNbO₄ oraz zaglomerowanych krystalitów CeO₂ i Nb₂O₅. Właściwości kwasowo-zasadowe powierzchni badanego tlenku CeNbO_x zbadano za pomocą reakcji testowej konwersji 2-propanolu. Pomiaru katalitycznej degradacji MB i utleniania OPD wykazały wyższą aktywność tlenku binarnego w porównaniu z fazami CeO₂ i Nb₂O₅. Efekty te związane są ze zwiększoną redukowalnością CeNbO_x, zawartością Ce³⁺ i Nb⁴⁺ (XPS), a w konsekwencji ze zwiększoną aktywnością typu Fentona. Co ważne, tlenek CeNbO_x wykazuje również zwiększone powinowactwo do adsorpcji MB. Zaobserwowano istotną rolę powierzchniowych form perokso w utlenianiu zaadsorbowanego MB. Zidentyfikowano ROS odpowiedzialne za obserwowaną aktywność katalityczną jako swobodne $\cdot OH$ i powierzchniowe rodniki $O_2^{\cdot -}$. Zaobserwowaną reaktywność przedyskutowano w kategoriach mechanizmu Fentona tworzenia ROS i mechanizmu elektroprotycznego [3].

Literatura:

1. J. Wu, X. Wang, Q. Wang, Z. Lou, S. Li, Y. Zhu, L. Qina, H. Wei, Chem. Soc. Rev., **48** (2019) 1004.
2. L. Wolski, M. Ziólek, Appl. Catal. B: Environ., **224** (2018) 634.
3. L. Wolski, K. Sobańska, A. Walkowiak, K. Akhmetova, J. Gryboś, M. Frankowski, M. Ziólek, P. Pietrzyk, J. Hazard. Mater., **415** (2021) 125665.

Podziękowania: Praca sfinansowana w ramach projektu NCN Sonata Bis 7, 2017/26/E/ST4/00794.

Wpływ domieszkowania kryptomelanu kationami metali przejściowych 3d (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) na aktywność katalityczną w procesie utlenianiu sadzy.

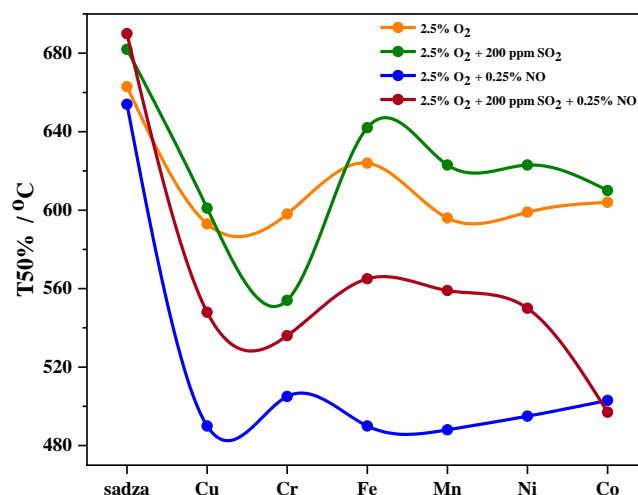
Monika Fedyna, Piotr Legutko, Joanna Gryboś, Andrzej Kotarba, Zbigniew Sojka

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
e-mail: monika.fedyna@uj.edu.pl

Pył zawieszony (PM) powstający na drodze niecałkowitego spalania paliw kopalnych jest jednym z głównych i najbardziej szkodliwych dla zdrowia człowieka zanieczyszczeń powietrza. Zazwyczaj cząstki stałe emitowane z silników spalinowych usuwane są za pomocą ceramicznych filtrów cząstek i katalizatorów na bazie metali szlachetnych, które wymagają okresowej regeneracji, zwiększając koszty ich eksploatacji i obniżając komfort użytkownika. Celem niniejszej pracy było sprawdzenie wpływu domieszkowania kryptomelanu (K-OMS-2) kationami metali przejściowych 3d na aktywność i selektywność w procesie spalania sadzy w różnych mieszaninach reakcyjnych.

Katalizatory Me/K-OMS-2 otrzymano poprzez suchą impregnację K-OMS-2 roztworami prekursorów Cu, Ni, Co, Cr i Fe. Wszystkie otrzymane materiały scharakteryzowano za pomocą XRD, RS, XPS, XRF, TEM/EDX, H_2 -TPR i SR-TAD. Testy aktywności przeprowadzono w reaktorze przepływowym sprzężonym z kwadrupolowym spektrometrem mas w luźnym i ścisłym kontakcie katalizator-sadza (10:1) w przepływie: (i) O_2 w He, (ii) $\text{O}_2 + \text{NO}$ w He, (iii) $\text{O}_2 + \text{SO}_2$ w He, (iv) $\text{O}_2 + \text{NO} + \text{SO}_2$ w He.

We wszystkich preparatach struktura kryptomelanu oraz jego morfologia została zachowana niezależnie od wprowadzonego metalu. Podczas badań wykazano silny wpływ domieszek na: średni stopień utlenienia manganu, uwalnianie potasu z kryptomelanu oraz produkcję NO_2 w trakcie testów spalania sadzy w mieszaninie gazów zawierających NO. Dodatkowo stwierdzono, że wprowadzenie niewielkich ilości metali przejściowych 3d powoduje wzrost odporności katalizatorów na zatrucia siarką.



Rys. 1. Temperatura 50% konwersji sadzy uzyskanej w luźnych kontaktach w obecności katalizatorów Me/K-OMS-2 przy użyciu różnych mieszanek gazów reakcyjnych.

Badania zrealizowano w ramach Projektu MOST (WPC/4/PNOX/2018) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Czy zanieczyszczenia powietrza mają wpływ na reakcje pochodnych Witaminy B12a?

Justyna Polaczek¹, Grażyna Stochel¹, Rudi van Eldik^{1,2}

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

² Department of Chemistry and Pharmacy, University of Erlangen-Nuremberg, Egerlandstr. 1, 91058 Erlangen, Germany

Zanieczyszczenie środowiska, w tym zanieczyszczenie powietrza jest jednym z najpoważniejszych problemów współczesnego świata. Niestety także w Polsce poziom zanieczyszczeń powietrza jest alarmujący, a w wielu miastach, szczególnie w okresie jesienno-zimowym, stężenia pyłu zawieszonego (PM, particulate matter) nawet kilkukrotnie przekraczają dopuszczalne wartości. Jednocześnie badacze jednoznacznie wskazują, że narażenie organizmów żywych na wysoki poziom zanieczyszczeń powietrza powoduje szereg niepożądanych skutków, w tym m.in. zaburzenia funkcjonowania układu oddechowego czy układu sercowo- naczyniowego.

Zaprezentowane badania są częścią multidyscyplinarnego projektu pt. „Zanieczyszczenia powietrza a choroby autoimmunologiczne: rola wielofazowej chemii nieorganicznej”. Jednym z celów projektu było wykazanie roli zanieczyszczeń powietrza, a w szczególności wpływu związków nieorganicznych, w tym związków metali przejściowych, jako składników pyłu zawieszonego, na wybrane układy bionieorganiczne o potencjalnym znaczeniu dla przebiegu chorób autoimmunologicznych.

Przeprowadzone badania miały na celu wykazanie wpływu zanieczyszczeń powietrza na reakcje redoks pochodnych witaminy B12a. Jako przykładową reakcję wykorzystano oddziaływanie nitrokobalaminy (CblNO₂) z kwasem askorbinowym (Asc) w warunkach pH 4,3; prowadzącą do powstania nitrozykobalaminy (CblNO). Reakcja ta została szczegółowo zbadana i opisana kilka lat temu [1]. Podjęte badania dowiodły, że dodatek pyłu zawieszonego (próbka NIST PM) oraz modelowych związków nieorganicznych (nanocząstki tlenków metali przejściowych) do mieszaniny reakcyjnej CblNO₂/Asc ma wpływ na przebieg reakcji powstawania nitrozykobalaminy (CblNO) [2]. Ponadto wykazano wpływ dodatku pyłów zebranych w Krakowie w sezonie jesienno-zimowym oraz letnim na przebieg wyżej wspomnianej reakcji nitrokobalaminy z kwasem askorbinowym [3].

Wyniki podjętych badań zostaną zaprezentowane w trakcie konferencji.

Niniejsze badania zostały sfinansowane ze środków projektu naukowego: Symfonia 2015/16/W/ST5/00005 (Narodowe Centrum Nauki).

Literatura:

1. J. Polaczek, Ł. Orzeł, G. Stochel, R. van Eldik, J. Biol. Inorg. Chem. **2018**, 23, 377–383.
2. J. Polaczek, G. Stochel, R. van Eldik, Eur. J. Inorg. **2021**, 2325-2333.
3. J. Polaczek, A. Jodłowska, G. Stochel, R. van Eldik, submitted

Preferencyjne utlenianie tlenku węgla(II) w strumieniu wodoru na domieszkowanym metalami przejściowymi spinelu kobaltowym

Camillo Hudy¹, Olga Długosz², Joanna Gryboś¹, Filip Zasada¹, Aneta Krasowska¹, Janusz Janas¹, Zbigniew Sojka¹

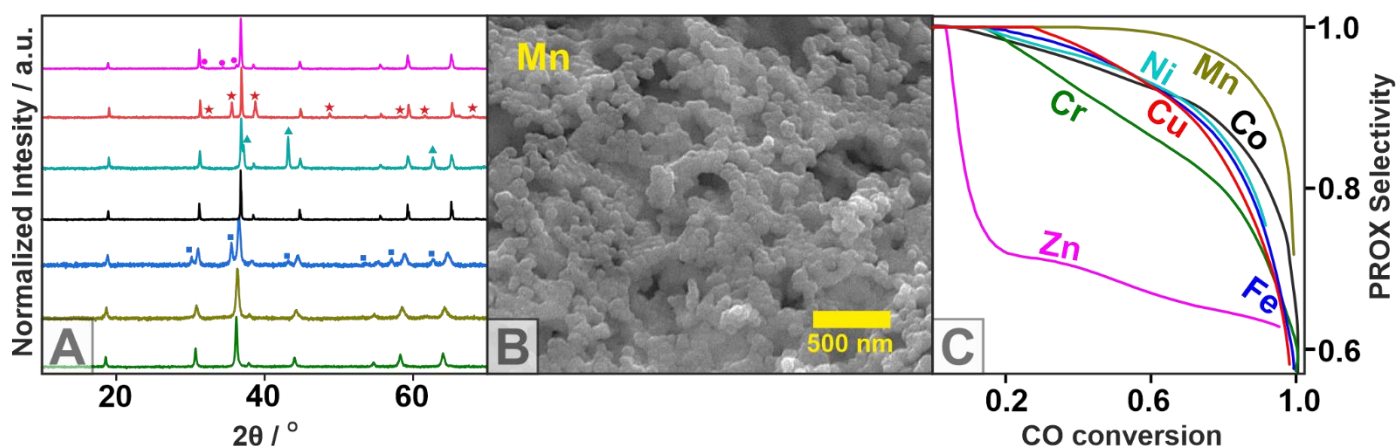
¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

² Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska,

ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków,

e-mail: camillo.hudy@doctoral.uj.edu.pl

Preferencyjne utlenianie tlenku węgla(II) w strumieniu wodoru(CO-PROX), należy do jednych z ekonomicznie obiecujących metod otrzymywania wysoce czystego H₂. Kluczem do rozwoju aktywnego, stabilnego oraz przede wszystkim selektywnego, względem procesu utleniania CO katalizatora, jest fundamentalne zrozumienie oraz zapanowanie nad procesami biegnącymi na powierzchni fazy aktywnej. Celem przedstawianych badań, było ustalenie wpływu zawartości kationów różnych metali przejściowych (M = Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ lub Zn²⁺), wbudowanych w matrycę spinelu kobaltowego Co₃O₄, na prezentowaną aktywność katalityczną w procesie CO-PROX. Metodą syntezy spalenkowej, otrzymano serię katalizatorów o nominalnej zawartości nM/nCo = 0.5, które następnie przebadano metodami charakterystyki fizykochemicznej: XRF, XPS, XRD (Rys.A) z analizą fazową metodą Rietvelde, RS, FTIR, SEM/TEM/STEM/EDX (Rys.B), TPR, TPIE. Aktywność katalityczna otrzymanych preparatów przetestowano w warunkach modelowego procesu PROX metodą TPSR, również przy użyciu znakowanego izotopowo tlenu ¹⁸O₂. Uzyskane wyniki wskazują możliwość optymalizowania własności katalitycznych fazy M_xCo_{3-x}O₄ poprzez wprowadzanie do struktury heteroatomów metali przejściowych. Analiza otrzymanych dyfraktogramów wykazała obecność jednej lub więcej faz, ukazując tendencje do tworzenia się reaktywnych heterozłączy. Ponadto zauważono, że pomimo obniżenia aktywności w procesie utleniania, największą selektywność wykazuje preparat domieszkowany jonami manganu (Rys.C). Przeprowadzone obliczenia metodami DFT+U, wraz z badaniami izotopowymi pozwoliły zaproponować główny mechanizm reakcji PROX zachodzącej na powierzchni mieszanego spinelu, biegnący poprzez etap tworzenia się suprafacjalnych form węglanowych.



Badania realizowane w ramach projektu OPUS, No 2017/27/B/ST4/01155, finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki. Camillo Hudy dziękuje za wsparcie finansowe w ramach projektu POWR.03.02.00-00-I004/16.

Oddziaływanie jonów Zn(II) i Cu(II) z peptydami przeciwdrobnoustrojowymi wyizolowanymi z organizmów morskich

Adriana Miller¹, Aleksandra Mikołajczyk², Agnieszka Matera – Witkiewicz²,
Robert Wieczorek¹, Magdalena Rowińska – Żyrek¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
e-mail: adriana.miller@chem.uni.wroc.pl

² Pracownia Przesiewowych Testów Aktywności Biologicznej i Gromadzenia Materiału Biologicznego, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu, ul. Borowska 211A, 50-556 Wrocław

W ostatnich latach obserwuje się znaczący wzrost liczby infekcji wywołanych przez patogeny lekooporne [1]. W związku z tym, poszukuje się nowych, bardziej specyficznych leków. Wśród potencjalnych terapeutyków znajdują się tzw. peptydy przeciwdrobnoustrojowe (ang. *antimicrobial peptides*, AMP). Jest to bardzo różnorodna grupa peptydów zawierających od 7 do 100 reszt aminokwasowych, wykazujących m.in. działanie przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwwirusowe czy przeciwnowotworowe. Występują we wszystkich organizmach wielokomórkowych i stanowią część ich wrodzonego układu odpornościowego [2, 3]. Co ważne, poza nielicznymi wyjątkami, patogeny praktycznie nie wykazują oporności względem AMP, co czyni je obiecującymi kandydatami w walce z lekoopornością [4].

Klawaniny należą do alfa-helikalnych peptydów kationowych, wyizolowanych z osłonic *Styela clava*. W tej grupie wyróżnia się 5 peptydów (klawaniny A-E), posiadających 23 reszty aminokwasowe z czterema (lub w przypadku klawaniny D – trzema) resztami histydylowymi [5]. Wszystkie klawaniny wykazują zbliżony stopień powinowactwa do jonów Zn(II) oraz koordynują je w podobny sposób, wykorzystując w tym celu trzy grupy imidazolowe pochodzące z reszt histydylowych. Co ciekawe, skoordynowanie jonu Zn(II) przez klawaninę C spowodowało znaczne obniżenie wartości MIC (ang. *minimum inhibitory concentration*, minimalne stężenie hamujące) wobec testowanych drobnoustrojów. Dzięki metodzie DFT ustalono, że długość jednego z wiązań w kompleksie Zn(II)-klawanina C jest znacznie większa niż w kompleksie z klawaniną D, pomimo tych samych miejsc wiążących. Sugeruje to słabsze oddziaływanie i potencjalnie łatwiejsze oddysocjowanie jonu Zn(II).

Piscydyny również należą do kationowych, alfa-helikalnych peptydów bogatych w reszty histydylowe. Zostały wyizolowane z komórek tucznych skalnika prądkowanego [6]. Posiadają 22 reszty aminokwasowe oraz charakterystyczny N-końcowy motyw strukturalny (tzw. motyw ATCUN), odpowiadający za ich wysokie powinowactwo do jonów miedzi(II). W eksperymentach z liposomami zaobserwowano, że obecność tych jonów poprawia zdolność piscydyn do niszczenia błon komórkowych. Ponadto przeprowadzone badania wstępnie potwierdziły ich znakomite właściwości przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze.

Podziękowania: Praca powstała dzięki finansowemu wsparciu Narodowego Centrum Nauki (UMO 2017/26/A/ST5/00364)

Literatura:

1. C.L. Ventola, *Pharmacy and Therapeutics*, **40** (2015) 277-283.
2. J.L. Alexander, Z. Thompson, J. A. Cowan, *ACS Chemical Biology*, **13** (2018) 844-853.
3. D. Łoboda, H. Kozłowski, M. Rowińska-Żyrek, *New Journal of Chemistry*, **42** (2018) 7560-7568.
4. A. Olaitan, S. Morand, J. Rolain, *Frontiers in Microbiology*, **5** (2014) 643.
5. R. I. Lehrer et. al., *Integrative and Comparative Biology*, **43** (2003) 313-322.
6. S. Campagna, N. Saint, G. Molle, A. Aumelas, *Biochemistry*, **46** (2007) 1771-1778.

Multifunkcjonalne materiały typu MOF@bioceramika w kierunku potencjalnych zastosowań

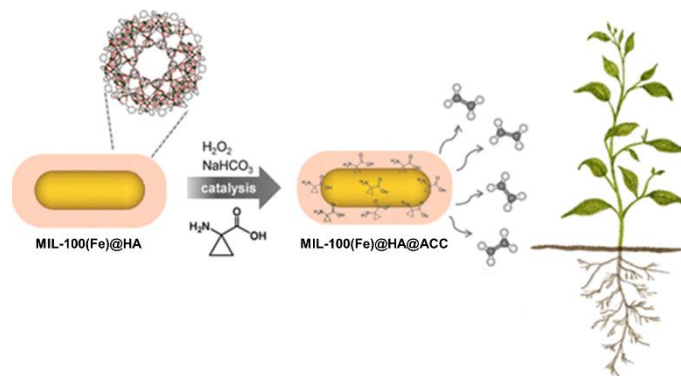
Marzena Fandzloch

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, ul. Okólna 2,
50-422 Wrocław, m.fandzloch@intibs.pl*

Jeden z najciekawszych obszarów badań materiałoznawstwa zajmuje się rozwojem biomateriałów, do których należy bioaktywna ceramika obejmująca m.in. hydroksyapatyt (HA) i bioaktywne szkło (BG) [1]. Aby zwiększyć charakter aplikacyjny oraz niwelować ograniczenia biomateriałów, np. niewystarczające właściwości mechaniczne, rozwój chemii materiałowej podąża w kierunku rozwiązań synergicznych. Takim rozwiązaniem jest synteza materiału kompozytowego, który łączy korzystne cechy i kompensuje wady jego pojedynczych komponentów, a dodatkowo staje się bardziej funkcjonalny [2].

Podążając za tym kierunkiem badań synergiczne efekty, nowatorskie możliwości aplikacyjne [3], a także większą funkcjonalność materiałów bioaktywnych osiągnięto poprzez syntezę nanokompozytów typu: MOF@HA i MOF@BG, gdzie MOF to wybrane sieci metaliczno-organiczne (*ang. Metal-Organic Framework*). Jako powłoki wybrano tę grupę materiałów, ze względu na ich obiecujące właściwości, takie jak duża powierzchnia właściwa, łatwość w modyfikacji struktur i wysoka porowatość.

Nowe kompozyty scharakteryzowano strukturalnie, spektroskopowo i teksturalnie z wykorzystaniem m.in. XRD, IR, XPS, HR-TEM oraz sorpcji N₂ (77 K)). Badania nad charakterem aplikacyjnym materiałów wykazały, że (i) obecność nanometrycznej warstwy Cu-HKUST-1 nadaje bioceramice właściwości antybakteryjne; (ii) MIL-100(Fe) obecny na nanocząstkach HA (Rys. 1) pozwala na wykorzystanie materiału jako wydajnego biomimetycznego katalizatora do produkcji etylenu – regulatora wzrostu i rozwoju roślin.



Rys. 1 Przykład wykorzystania kompozytu typu MIL-100(Fe)@HA jako katalizatora konwersji kwasu 1-aminocyklopropano-1-karboksyłowego (ACC) do etylenu.

Literatura:

1. J. Nakamura, A. Sugawara-Narutaki, C. Ohtsuki, 16 - Bioactive ceramics: Past and future, In Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials, Bioceramics, Elsevier, 2021.
2. M. Fandzloch, C. R. Maldonado, J. A. R. Navarro, E. Barea, ACS Appl. Mater. Interfaces, **11** (2019) 34053.

Badania zostały zrealizowane dzięki wsparciu finansowemu Narodowego Centrum Nauki (NCN) w ramach grantu SONATA nr 2019/35/D/ST5/02243.

Nowe wielokationowe mechanoperowskity halogenkowe

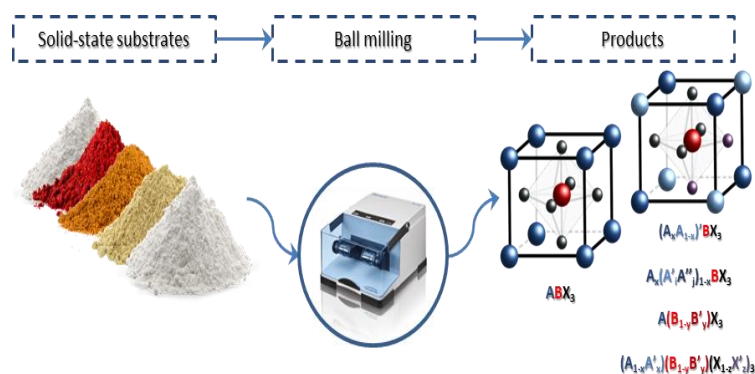
**Marcin Saski¹, Wojciech Marynowski¹, Karolina Opalla¹, Natalia Olejnik-Fehér¹,
Michał Terlecki², Iwona Justyniak¹, Janusz Lewiński^{1,2}**

¹ Instytut Chemii Fizycznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224, msaski@ichf.edu.pl

² Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa

Ogniwa fotowoltaiczne są urządzeniami przetwarzającymi energię słoneczną na elektryczną. Większość z nich jest wytwarzana z monokrystalicznego krzemu, przetwarzanego w wymagającym Procesie Czochralskiego. Z powodu wysokich kosztów przetwarzania poszukuje się nowych materiałów półprzewodnikowych dla zastosowań w fotowoltaice. Najbardziej obiecującą alternatywą są perowskity halogenkowe (o wzorze ogólnym ABX_3), które wykorzystane w ogniwach fotowoltaicznych osiągnęły wydajności na poziomie ok 25% zaledwie kilka lat od budowy pierwszych urządzeń w tej technologii. Najpopularniejsze materiały z tej grupy oparte są na toksycznych i wrażliwych na wilgoć organiczno-nieorganicznych związkach ołowiu (np. $(CH_3NH_3)PbI_3$).[1]

Zasadniczym celem projektu jest opracowanie nowych wielokationowych halogenkowych perowskitów ołowioowych oraz bezołowioowych zawierających kationy amidyniowe, amoniowe i cezowe. Powyższe materiały zostały otrzymane przy użyciu opracowanej w grupie macierzystej metody mechanochemicznej, polegającej na ucieraniu stałych substratów. Właściwości nowych „mechanoperowskitów” zostały określone przy pomocy metod dyfrakcyjnych oraz spektroskopowych (UV-Vis-NIR, PL, ss-NMR). Wybrane materiały zostały użyte do wykonania ogniw fotowoltaicznych, by ocenić ich potencjał aplikacyjny.[2, 3]



Rysunek 1. Schemat ideowy mechanosyntezy perowskitów halogenkowych

Literatura:

1. D. Prochowicz, M. Saski, P. Yadav, M. Grätzel, J. Lewiński, *Acc. Chem. Res.*, **52**, 2019 3233
2. D. Kubicki, D. Prochowicz, A. Hofstetter, M. Saski, P. Yadav, D. Bi, N. Pellet, J. Lewiński, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, L. Emsley, *JACS*, **140**, 2018, 3345
3. M. Saski et al. artykuł w przygotowaniu

Rodamina B jako wskaźnik przebiegu procesów fotokatalitycznych w ciele stałym

Anna Jakimińska, Wojciech Macyk

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
anna.jakiminska@doctoral.uj.edu.pl*

Barwniki fluorescencyjne są bardzo często wykorzystywane w monitorowaniu procesów chemicznych czy biologicznych. Dużą rolę odgrywa tutaj łatwość detekcji oraz wyraźne zmiany ich fluorescencji obserwowane podczas zachodzenia tych procesów.

W przedstawionych badaniach proponujemy zastosowanie barwnika fluorescencyjnego w monitorowaniu reakcji fotokatalitycznych. Rodamina B w obecności fotokatalizatora pod wpływem światła widzialnego ulega procesowi N-deetylacji, który prowadzi do zmian w widmie barwnika, skutkujących znacznym przesunięciem hipsokromowym maksimum absorpcji oraz emisji [1]. Dzięki temu możliwe jest monitorowanie tego procesu poprzez obserwowanie zmian absorbancji lub intensywności emisji przy poszczególnych długościach fali. W trakcie badań dowiedziono, że wydajność procesu N-deetylacji zależy od koloru światła wzbudzającego układ, a także, że proces ten można prowadzić i monitorować również w stanie stałym. Opisany układ może być następnie zastosowany m.in. do badania możliwości zdalnej inicjacji procesów fotokatalitycznych.

Podziękowania: Praca wykonana w ramach projektu Opus nr 2017/27/B/ST3/02457 finansowanego przez NCN.

Literatura:

1. O. Merka, V. Yarovy, D.W. Bahnemann, M. Wark, The Journal of Physical Chemistry C, **115** (2011) 8014-8023.

Wpływ bliskiej zewnętrznej sfery koordynacyjnej na samoorganizację tetraedralnych kompleksów oksocynkowych

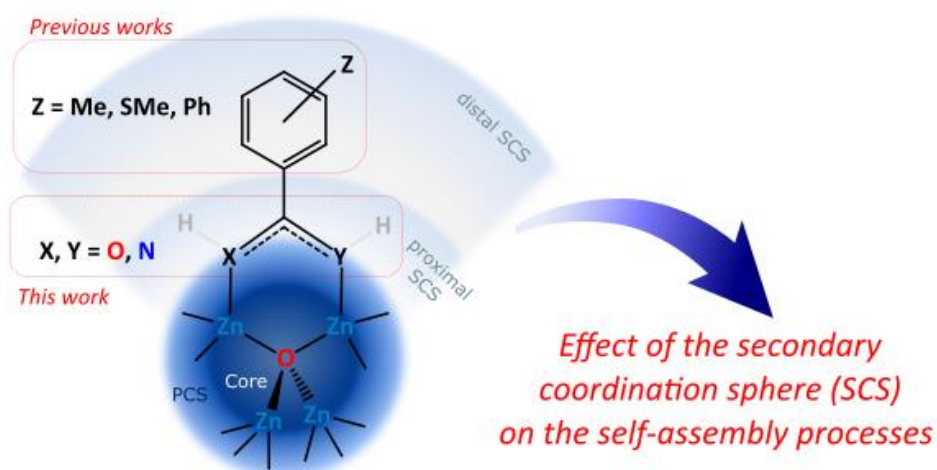
Michał Terlecki¹, Michał Leszczyński^{1,2}, Iwona Justyniak², Janusz Lewiński^{1,2}

¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, mterlecki@ch.pw.edu.pl

² Instytut Chemii Fizycznej, Polska Akademia Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Kompleksy oksometaliczne mogą służyć jako uniwersalne, kierunkowe molekularne elementy konstrukcyjne funkcjonalnych sieci supramolekularnych. W tym kontekście związki zawierające tetraedralne rdzenie oksocynkowe typu $[Zn_4O]$ zostały z powodzeniem wykorzystane do otrzymania porowatych polimerów koordynacyjnych typu MOF (ang. Metal Organic Framework), w których nie tylko pełnią rolę sztywnych elementów budulcowych, ale również uczestniczą w procesach katalitycznych i sorpcyjnych. Z tego powodu lepsze zrozumienie ich wielopłaszczyznowej reaktywności jest niezwykle istotne do dalszego rozwoju funkcjonalnych materiałów supramolekularnych.

W poprzednich pracach z powodzeniem wykorzystaliśmy karboksylanowe układy oksocynkowe jako platformy modelowe do badania reaktywności [1] i procesów samoorganizacji [2]. Pokazaliśmy między innymi, że struktura odległej zewnętrznej sfery koordynacyjnej gra kluczową rolę w tworzeniu złożonych układów supramolekularnych [2]. Teraz skupiamy się na wpływie zmian w grupie kotwiczącej ligandów na sposób samoorganizacji kompleksów oksocynkowych, demonstrując kluczowy wpływ wiązań wodorowych w bezpośredniej bliskości rdzenia $[Zn_4O]$ na sposób organizacji molekuł w kryształach [3].



Literatura:

1. W. Bury, I. Justyniak, D. Prochowicz, Z. Wróbel, J. Lewiński, Chem. Commun. **48** (2012) 7362.
2. W. Bury, I. Justyniak, D. Prochowicz, A. Rola-Noworyta, J. Lewiński, Inorg. Chem. **51** (2012) 7410.. A. Kowalski, B. Nowak, Tytuł czasopisma, nr tomu (rok) strona.
3. M. Terlecki, I. Justyniak, M. Leszczyński, J. Lewiński, Commun. Chem. **Under Revision**.

Rozwiązanie zagadki czerwonego chromoforu w pigmentach typu ultramaryn metodami obliczeniowymi

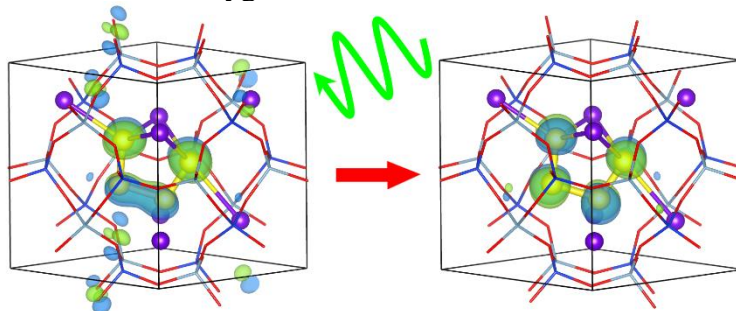
Paweł Rejmak¹

¹ Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, ul. Lotników 32, 02-668, Warszawa

Natura chemiczna czerwonego chromoforu, który towarzyszy dobrze zbadanemu niebieskiemu rodnikowi $S_3^{\bullet-}$ w niektórych odmianach szeroko stosowanych pigmentów ultramarynowych, przez długi czas pozostawała niewyjaśniona. Zazwyczaj bywał on identyfikowany jako bliżej niesprecyzowany izomer obojętnej cząsteczki S_4 lub rodnikowego anionu $S_4^{\bullet-}$ [1].

Dzięki prezentowanym badaniom udało się rozwiązać powyższy problem za pomocą obliczeniowych metod fizyki ciała stałego i chemii kwantowej [2]. W pierwszym etapie badań zoptymalizowano geometrie na poziomie teorii funkcjonału gęstości dla kilkunastu periodycznych modeli czerwonych ultramaryn, zawierających różne izomery $S_4/S_4^{\bullet-}$ zanurzone w glinokrzemianowej sieci typu sodalitu. Następnie, na bazie tak otrzymanych struktur skonstruowano duże modele klastrowe, dla których przeprowadzono obliczenia własności spektroskopowych. Podobne podejście zostało poprzednio z sukcesem zastosowane do teoretycznego opisu niebieskich ultramaryn [3].

Zarówno dla obojętnej cząsteczki S_4 , jak i jonu $S_4^{\bullet-}$ izomerem o najniższej energii jest płaska struktura o symetrii C_{2v} , tak w fazie gazowej, jak i po zanurzeniu w sieci. Wykazano, że oddziaływanie z siecią może prowadzić do zmian w stabilności energetycznych niektórych izomerów $S_4/S_4^{\bullet-}$, jak również wpływać na niektóre wartości spektroskopowe, w porównaniu do izolowanych cząsteczek. Spośród zbadanych izomerów $S_4/S_4^{\bullet-}$ jedynym dobrym kandydatem na czerwony chromofor okazał się izomer C_{2v} obojętnej cząsteczki S_4 , który oprócz dużej stabilności energetycznej, silnie absorbuje zielone światło, a jego policzone częstotliwości drgań dobrze zgadzają się z eksperymentalnymi danymi ze spektroskopii Ramana. Rodnik C_{2v} - $S_4^{\bullet-}$, o ile obecny w ultramarynach, powinien dać się zidentyfikować po silnej absorpcji w zakresie bliskiej podczerwieni, a także dzięki sygnałowi w spektroskopii rezonansu paramagnetycznego odmiennemu od sygnału rodnika $S_3^{\bullet-}$.



Przejście między orbitalami granicznymi chromoforu C_{2v} - S_4 nadaje mu czerwony kolor.

Literatura:

1. R. Steudel, T. Chivers, Chem. Soc. Rev., **48** (2019), 3279.
2. P. Rejmak, Phys. Chem. Chem. Phys., **22** (2020), 22684.
3. P. Rejmak, J. Phys. Chem. C, **122** (2018), 29338.

Domieszkowanie jonami d^0 (Zr^{4+} , V^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+}) jako metoda zwiększenia odporności na zasiarczenie kryptomelanu – katalizatora dopalania sadzy

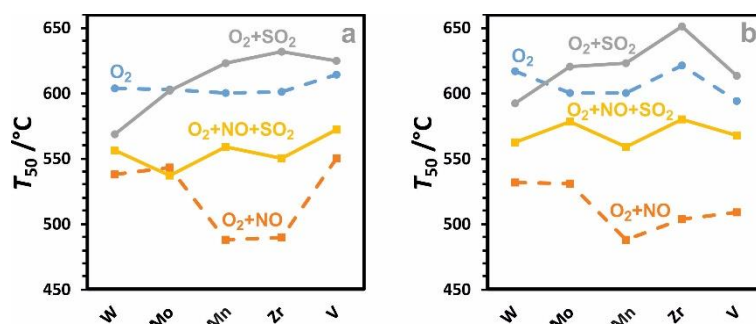
Piotr Legutko, Monika Fedyna, Joanna Gryboś, Andrzej Kotarba, Zbigniew Sojka

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
e-mail: piotr.legutko@uj.edu.pl*

Palącym problemem dużych aglomeracji miejskich jest zanieczyszczenie cząstkami stałymi (głównie sadzą), emitowanymi z rur wydechowych samochodów. Zastosowanie filtrów w układach wydechowych w znacznym stopniu ogranicza emisję sadzy, lecz konieczna jest ich regeneracja. Dzięki zastosowaniu katalizatorów utleniania sadzy możliwa jest ciągła regeneracja filtra podczas pracy silnika. Stosowane układy mają jednak wiele wad, a jedną z nich jest duża czułość na zanieczyszczenie siarką. Celem niniejszej pracy było sprawdzenie hipotezy, że domieszkowanie jonami d^0 poprawia odporność katalizatora utleniania sadzy – kryptomelanu (K-OMS-2) na siarkę.

Zsyntezowano K-OMS-2 redukując $KMnO_4$ przy pomocy $MnSO_4$. Otrzymano dwie serie domieszkowanych preparatów: poprzez suchą impregnację roztworami prekursorów metali (impregnacja) oraz poprzez ich dodatek na etapie redukcji (współstrącanie). Otrzymane preparaty scharakteryzowano metodami XRF, XRD, RS, ATR-IR, XPS, TEM, WF, SR-TAD. Testy aktywności wykonano w reaktorze przepływowym z detekcją QMS w luźnym i ścisłym kontakcie katalizator-sadza, w obecności SO_2 i NO oraz bez ich obecności.

Stwierdzono, że struktura K-OMS-2 została zachowana niezależnie do metody domieszkowania, lecz zaobserwowano zmiany morfologia kryształów polegające na skróceniu nanoprętów (stosunek wymiarów spada z 21 na 14-21 dla impregnowanych oraz na 1-4 dla współstrączanych). Choć domieszkowanie jonami d^0 nie prowadzi do poprawienia aktywności w atmosferze O_2 oraz O_2 - NO , to daje pozytywny efekt w atmosferze reakcyjnej zawierającej SO_2 . Najlepszymi domieszkami w obecności siarki okazały się Mo (impregnacja), oraz W , dla którego niezależnie od metody wprowadzania zaobserwowano poprawę aktywności. W atmosferze zawierającej dodatkowo NO trend ten jest zachowany w przypadku katalizatorów domieszkowanych poprzez impregnację.



Rys. 1. Zależność aktywności wyrażonej jako temperatura 50% konwersji od wprowadzonej domieszki poprzez impregnację (a) i współstrącanie (b) w różnych atmosferach: 2.5% O_2 /He (O_2), 2.5% O_2 +200 ppm SO_2 /He (O_2+SO_2), 2.5% O_2 +0.25% NO /He (O_2+NO), 2.5% O_2 +0.25% NO +200 ppm SO_2 /He ($O_2+NO+SO_2$)

Badania zrealizowano w ramach Projektu MOST (WPC/4/PNOX/2018) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Porowate polimery koordynacyjne oparte na jonach Cu^{2+} i Cr^{2+} oraz wybranych łącznikach organicznych

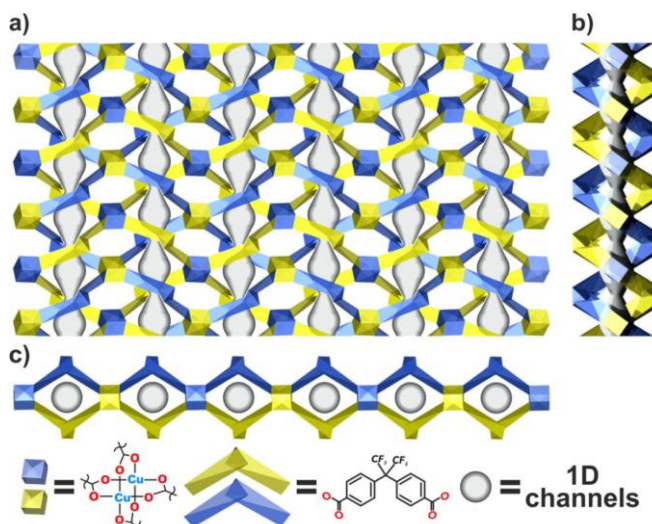
Michał K. Leszczyński^{1,2}, Arkadiusz Kornowicz¹, Iwona Justyniak², Janusz Lewiński^{1,2},

¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, e-mail: leszczynski.m@hotmail.com

² Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Porowate polimery koordynacyjne zwane też MOF-ami (z ang. *Metal-Organic Framework*) budzą duże zainteresowanie badaczy z całego świata już od ponad dwóch dekad, co wynika głównie z ich różnorodnych zastosowań np. w przechowywaniu i separacji gazów, katalizie, czy sensoryce. Materiały typu MOF oparte na jonach miedzi (II), zawierające charakterystyczne jednostki budulcowe $[\text{Cu}_2(\text{OOCR})_4]$, są jedną z najlepiej zbadanych grup tego typ materiałów ze względu na wysoką stabilność oraz stosunkową łatwość syntezy.¹ Analogiczne materiały oparte na jonach $\text{Cr}(\text{II})$ charakteryzują się bardzo zbliżoną budową, ale ze względu na wysoką reaktywność są znacznie trudniejsze w syntezie, więc dziedzina ta jest wciąż słabo poznana.²

W prowadzonych przez nas pracach badawczych podjęty został temat syntezy i analizy porowatych polimerów koordynacyjnych opartych na jonach miedzi (II) i chromu (II) oraz wybranych łącznikach organicznych, co pozwoliło na otrzymanie szeregu nowych materiałów o różnorodnej strukturze. W szczególności, wykorzystanie kwasów dikarboksylowych o elastycznej budowie w reakcji z solami miedzi (II) doprowadziło do otrzymania serii materiałów typu MOF o dwuwymiarowej strukturze wewnętrznej (Rys. 1). Wykazano, że w zależności od zastosowanych warunków syntezy upakowanie



Rys. 1. Dwuwymiarowy polimer koordynacyjny oparty na jonach Cu^{2+} i elastycznym łączniku organicznym w rzucie prostopadłym (a) i równoległym (b i c) do płaszczyzny polimeru.

dwuwymiarowych polimerów koordynacyjnych różni się znacząco, co wpływa na właściwości badanych materiałów.³ Co więcej, w ramach prowadzonych badań przeprowadzono syntezę grupy polimerów koordynacyjnych opartych na jonach chromu (II) oraz di- i trikarboksylowych łącznikach organicznych. W rezultacie wykazano, że MOFy oparte na jonach Cr^{2+} wykazywały analogiczną strukturę wewnętrzną do odpowiedników opartych na jonach Cu^{2+} , ale znacząco różniły się właściwościami, np. MOFy oparte na jonach Cr^{2+} wykazywały wysoką reaktywność w procesach redox.⁴

Literatura:

1. J.-R. Li, J. R. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1477.
2. L. J. Murray, M. Dinca, J. Yano, S. Chavan, S. Bordiga, C. M. Brown, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7856
3. M. K. Leszczyński, I. Justyniak, K. Gontarczyk, J. Lewiński, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 4389.
4. M. K. Leszczyński, A. Kornowicz, D. Prochowicz, I. Justyniak, K. Noworyta, J. Lewiński, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 4803.

Wykorzystanie złączy półprzewodnikowych w fotokatalitycznej redukcji dwutlenku węgla

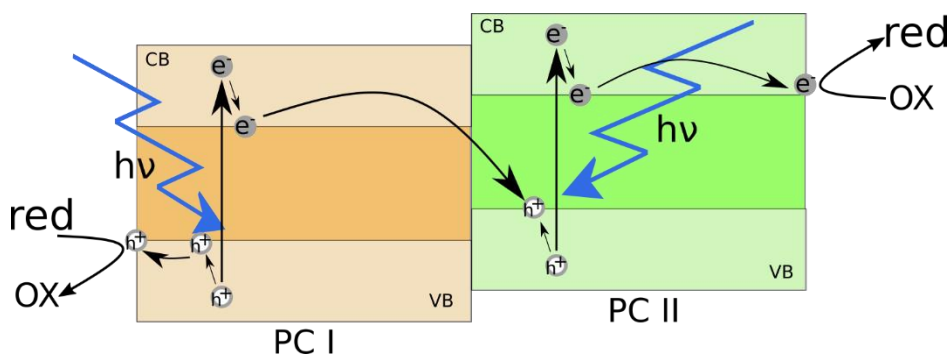
Kaja Spilarewicz-Stanek¹, Kamil Urbanek¹, Joanna Kuncewicz¹,
Jianguo Yu², Wojciech Macyk¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30 - 387 Kraków,
kaja.spilarewicz-stanek@uj.edu.pl

² Wuhan University of Technology, 1040 Heping Ave, Wuchang District, Wuhan, Hubei,
Chiny

Rosnące stężenie dwutlenku węgla w powietrzu stanowi zagrożenie dla równowagi biosfery, w związku z czym konieczne jest poszukiwanie rozwiązań technologicznych umożliwiających jego przekształcenie w inne związki chemiczne. W aspekcie termodynamicznym, redukcja cząsteczki CO₂ jest niezmiernie trudna, ze względu na wysoką stabilność wiązań chemicznych między atomami tlenu i węgla. Interesującym remedium jest fotokataliza heterogeniczna, dzięki której energia niezbędna na przekształcenie chemiczne cząsteczki CO₂ pozyskiwana jest poprzez oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z odpowiednio dobranym systemem półprzewodników. Proces ten odpowiada idei sztucznej fotosyntezy [1]. Stawiamy hipotezę, że kluczowym warunkiem umożliwiającym zachodzenie procesu fotokatalitycznej redukcji CO₂ jest występowanie złącza pomiędzy półprzewodnikami [2].

Przedstawione zostaną wyniki redukcji dwutlenku węgla do tlenku węgla podczas procesów fotokatalitycznych zachodzących na fotokatalizatorach hybrydowych opartych na ditlenku tytanu. Do monitorowania procesu redukcji wykorzystano chromatografię gazową. Otrzymane fotokatalizatory zostały scharakteryzowane m.in. technikami XRD, TEM i DRS.



Rys. Schemat przedstawiający złącze typu Z-scheme.

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu badawczego nr NCN 2018/30/Q/ST5/00776 (SHENG-1).

Literatura:

1. S. Chen, Y. Qi, C. Li, K. Domen, F. Zhang, *Joule*, **2**, 11 (2018) 2260-2288.
2. F. He, B. Zhu, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, W. Macyk, *Applied Catalysis B: Environmental*, **271** (2020) 119006.

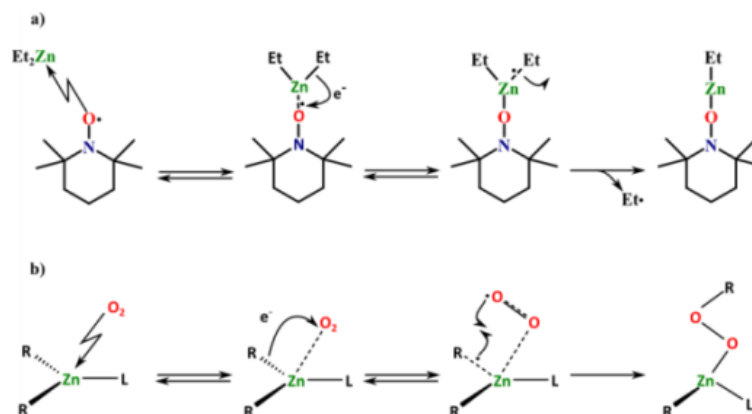
Mechanochemia, slow-chemistry, faza stopiona, roztwór – badania układu reakcyjnego TEMPO/R₂Zn

Krzysztof Budny-Godlewski^{1,2}, Michał Leszczyński^{1,2}, Adam Tulewicz¹, Iwona Justyniak¹, Janusz Lewiński^{1,2}

¹ Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, kwbudny@gmail.com

² Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 7, 00-664 Warszawa

Dotychczasowe badania naszego zespołu skupiały się na rodnikowych reakcjach molekularnego dirodnikowego tlenu ze związkami metaloorganicznymi.¹ W toku tych badań zwróciliśmy uwagę na monrodnik tlenowy – TEMPO oraz jego reakcje z kompleksami cynku. Doniesienia literaturowe poświęcone reakcjom TEMPO wobec związków cynkoorganicznych były niejasne, bądź zwyczajnie wzajemnie sprzeczne. Niedawno w naszej grupie zaproponowaliśmy mechanizm reakcji pomiędzy TEMPO a dietylocynkiem (Rysunek 1).^{2,3}



Rysunek 1. Porównanie mechanizmów reakcji a) TEMPO z Et₂Zn; b) O₂ z R₂Zn.

W kolejnym kroku zbadaliśmy reakcje w układzie reakcyjnym TEMPO/R₂Zn (R = *t*Bu, Ph) w różnych warunkach: roztworze i w ciele stałym (mechanochemia, „slow-chemistry”), wykazując, że dobranie odpowiednich warunków (fazy skondensowanej) prowadzenia reakcji pozwala na selektywne otrzymywanie wybranych kompleksów stabilizowanych anionem lub rodnikiem TEMPO.⁴ Podczas wystąpienia przedstawię dalsze kierunki rozwoju naszych badań, w tym badania nad reakcjami w fazie stopionej.⁷

Literatura:

1. J. Lewiński, W. Śliwiński, M. Dranka, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4826–4829.
2. K. Budny-Godlewski, D. Kubicki, I. Justyniak, J. Lewiński, *Organometallics* **2014**, *33*, 5093–5096.
3. M. Kubisiak, K. Zelga, W. Bury, I. Justyniak, K. Budny-Godlewski, Z. Ochal, J. Lewiński, *Chem Sci* **2015**, *6*, 3102–3108.
4. K. Budny-Godlewski, I. Justyniak, M. K. Leszczyński, J. Lewiński, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7149–7155.
5. K. Budny-Godlewski, M. K. Leszczyński, A. Tulewicz, I. Justyniak, D. Pinkowicz, B. Sieklucka, K. Kruczała, Z. Sojka, J. Lewiński, *ChemSusChem* **2021**, cssc.202101269.

$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}@\text{LaSrFe}_{2-n}\text{Co}_n\text{O}_6$ ($n = 0, 1$) jako fotoanoda w fotoelektrokatalitycznym rozkładzie wody. Rola poszczególnych składników kompozytu w osiągnięciu wysokiej aktywności.

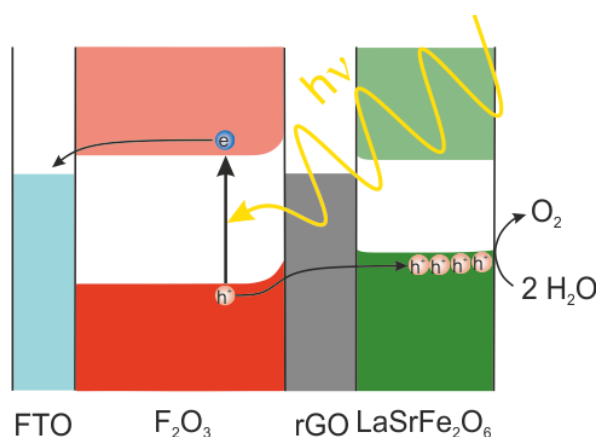
Taymaz Tabari¹, Marcin Kobielski¹, Joanna Duch,¹ Dheerendra Singh,² Andrzej Kotarba,¹ Wojciech Macyk¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, e-mail

² Department of Energy Science and Engineering, Indian Institute of Technology Bombay, Mumbai, India

Fotoelektrochemiczny rozkład wody jest jednym z najbardziej obiecujących podejść do otrzymywania wodoru z wykorzystaniem energii słonecznej. Jednak materiały, które mogą posłużyć jako fotoelektrody muszą wykazywać odpowiednio dużą wydajność. Do tej pory przetestowano wiele półprzewodników. Jednym z takich materiałów jest tlenek żelaza(III) (hematyt), który charakteryzuje się stosunkowo małą energią przerwy wzbronionej, co pozwala na wykorzystanie dużego zakresu światła słonecznego. Niemniej, każdy z materiałów posiadał jakąś cechę, która mocno limitowała jego wydajność, Fe_2O_3 nie jest wyjątkiem. W tlenku tym fotogenerowane dziury wykazują niską mobilność, co znacznie zmniejsza szanse na utlenienie cząsteczek wody i jednocześnie zwiększając proces rekombinacji. Pewnym rozwiązaniem jest tworzenie układów kompozytowych, które między innymi dzięki wytworzeniu heterozłączy pozwalają na zmniejszenie rekombinacji. Układy tego typu nie są jednak wolne od wad, co wymaga świadomego konstruowania tego typu kompozytów, a przede wszystkim zrozumienia jak one działają.

W prezentowanej pracy zsyntetyzowaliśmy kilka struktur opartych na nanoprętach Fe_2O_3 , perowskitach $\text{LaSrFe}_{2-n}\text{Co}_n\text{O}_6$, $n = 0$ (LSFF) lub 1 (LSFC) oraz zredukowanym tlenku grafenu. Badane układy zostały dokładnie scharakteryzowane, ze szczególnym uwzględnieniem struktury energetycznej i roli każdego z komponentów. Kompozyty te zostały przetestowane w fotoelektrokatalitycznym generowaniu wodoru wykazując, znacznie większą wydajność od wyjściowego tlenku żelaza(III) [1].



Rys. Struktura energetyczna oraz mechanizm utleniania wody na fotoanodzie zbudowanej z $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}@\text{LaSrFe}_2\text{O}_6$.

Literatura:

1. T. Tabari, M. Kobielski, D. Singh, J. Duch, A. Kotarba, W. Macyk, Appl. Catal. B: Environ. **272**, (2020), 1189522

Postery

Synteza i właściwości fizykochemiczne podstawionych grupą metoksyową pochodnych sulfonamidowych.

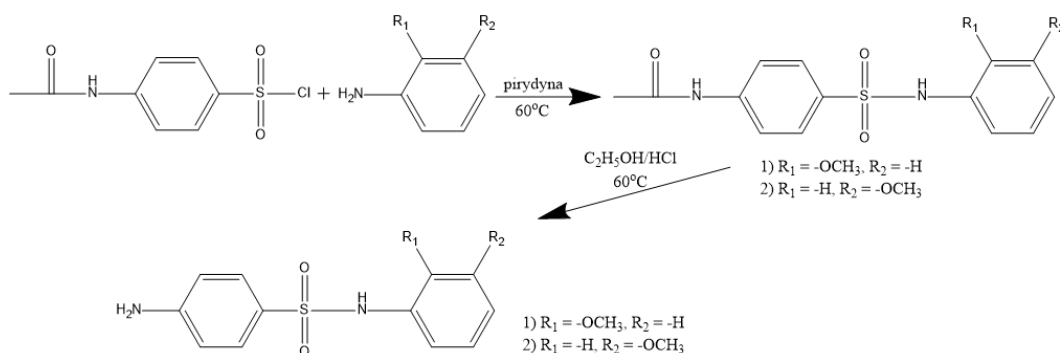
**Aleksandra Ciesielska, Sandra Ramotowska, Małgorzata Gawrońska,
Mariusz Makowski**

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk,
aleksandra.ciesielska@phdstud.ug.edu.pl

W 1928 roku Alexander Fleming odkrył pierwszy antybiotyk – penicylinę [1]. Antybiotyki są związkami, które mogą doprowadzić do apoptozy komórki bakteryjnej lub niekorzystnie wpływać na jej metabolizm, ograniczając proliferację. Szeroko stosowaną grupą antybiotyków są sulfonamidy, czyli amidy kwasu sulfonowego. Ze względu na swoją strukturę konkurują z kwasem *p*-aminobenzoowym (PABA) w szlaku prowadzącym do syntezy zasad nukleinowych. W konsekwencji dochodzi do zahamowania wzrostu komórek [2,3].

Obecnie coraz powszechniejszy staje się problem lekooporności, spowodowany łatwym dostępem do leków, a w konsekwencji nadużywaniem ich przez człowieka oraz różne gałęzie gospodarki. Trafiają one do biosystemu, m.in. jako przeterminowane produkty przemysłu farmaceutycznego, w postaci materiału metabolicznego oraz są stosowane w produkcji żywności. W związku z tym konieczne jest poszukiwanie nowych preparatów o szerokim spektrum działania, które znajdą swoje zastosowanie w farmaceutyce lub zwiększą aktywność dostępnych już na rynku leków.

Wykonane badania obejmują syntezę dwóch pochodnych sulfonamidowych zawierających grupę metoksyową w podstawieniu *orto* i *meta* pierścienia aromatycznego (Rys.1) oraz badania ich profili elektrochemicznych. Dotychczas w literaturze brak jest wyczerpujących informacji dotyczących wpływu podstawienia pierścienia aromatycznego grupą metoksyową na potencjalną aktywność przeciwbakteryjną sulfonamidów.



Rysunek 1. Schemat syntezy pochodnych sulfonamidowych.

Podziękowania:

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki OPUS nr UMO-2019/33/B/ST4/00031.

Literatura:

1. A. Fleming, British Journal of Experimental Pathology, 10 (1929) 226
2. S. Kırmusaoğlu, N. Gareayaghi, B.S. Kocazeybek, Introductory Chapter: The Action Mechanisms of Antibiotics and Antibiotic Resistance in: Antimicrobials, Antibiotic Resistance, Antibiofilm Strategies and Activity Methods, IntechOpen, London 2019.
3. R.J. Henry, Bacteriological Reviews, 7 (1943) 175

Biodegradowalne porowate układy 3D z żelaza

Gabriela Gasior*, Aleksandra Radtke

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń,
*ggasior@doktorant.umk.pl

W krajach rozwiniętych około 20% wszystkich zgonów jest spowodowane chorobą wieńcową [1]. Aby ograniczyć jej skutki i zapobiec śmierci pacjenta stosuje się angioplastykę balonową z wstawieniem stentu sercowego. Jednak stosowanie stentów również niesie ze sobą ryzyko komplikacji, m.in.: uszkodzeń mechanicznych naczyń krwionośnych, przemieszczenia się implantu w naczyniu, lub restenozy tkanek [2]. Rozwiązaniem wielu tych problemów byłoby stworzenie stentu absorbowalnego, który po upływie czasu, kiedy jest potrzebny uległby samoistnej degradacji i wchłonięciu przez organizm pacjenta [3]. Jednym z materiałów uznawanych za mający potencjał do pełnienia tej roli jest żelazo, ze względu na jego doskonałe właściwości mechaniczne i wysoką biogodność [4]. Jednakże, współczynnik korozji żelaza jest zbyt niski by uznać go za w pełni biodegradowalne, dlatego pojawia się konieczność jego zwiększenia poprzez wprowadzenia modyfikacji i co za tym idzie przyspieszenia korozji [5].

Ta praca prezentuje pierwsze wyniki próby wytworzenia porowatych układów 3D z żelaza prostą metodą replikacji na templacie. Jako szablon wykorzystano pianki poliuretanowe o różnym zagęszczeniu porów i pokryto je zawiesiną proszku żelaznego. Następnie próbki zostały ogrzewane w piecu w temperaturze powyżej 800° C w celu wyparowania rozpuszczalnika, spieczenia ze sobą żelaza i usunięcia templaty poliuretanowej.

Otrzymane próbki poddano analizie SEM, dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektrometrii rentgenowskiej (EDX), spektroskopii Ramana oraz analizie podatności korozyjnej w roztworze Hanka.

Wstępne wyniki dotyczące szybkości korozji otrzymanych materiałów na bazie żelaza są bardzo obiecujące, ponieważ udało się znacznie zwiększenie szybkości korozji w porównaniu do czystego żelaza. Jednak niskie właściwości mechaniczne uniemożliwiają wykorzystanie tego materiału do produkcji stentu. Z tego powodu istnieje potrzeba modyfikacji otrzymanych materiałów poprzez wprowadzenie dodatkowych domieszek metalicznych lub powlekanie żelaza biodegradowalnym polimerem.

Literatura:

1. D. Lloyd-Jones et al., *Circulation* 119 (2009), 121–181.
2. C. Tan, R.A. Schatz, R.A. *Interv. Cardiol. Clin.* 5 (2016) 271–280.
3. H Tamai, K. Igaki et al., *Circulation* 102 (2000), 399–404.
4. Y. Li, H. Jahr, H. et al. *Acta Biomater.* 115 (2020), 29–50.
5. H. Dong et al., *Corros. Sci.* 182 (2021).

Modyfikacje powierzchni stentów uwalniających leki (DES) przy użyciu związków koordynacyjnych o właściwościach przeciwzakrzepowych

Julia Śmigiel¹, Aleksandra Radtke¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, juliasmigiel@doktorant.umk.pl

Bezpieczeństwo i skuteczność przeszłokrojnej interwencji wieńcowej (PCI) znacznie się poprawiły w ciągu ostatnich 40 lat. W szczególności wprowadzenie stentu uwalniającego lek (DES) było ważnym przełomem w kardiologii interwencyjnej [1]. DES charakteryzują się niższym ryzykiem restenozy, niż stenty metalowe (BMS). Wadą stentów typu DES jest natomiast zwiększenie prawdopodobieństwa późnej zakrzepicy w porównaniu do BMS. Wynika to z faktu, że DES uwalniają leki antymiotyczne (syrolimus, paklitaksel, ewerolimus czy zotarolimus), które opóźniają śródbłonkowanie powierzchni stentów. Pacjenci wymagający implantacji DES muszą zatem poddać się terapii leczenia przeciwplatekowego PCI [2, 3]. Zakrzepica w stencie jest rzadkim, ale poważnym powikłaniem leczenia zarówno metalowymi stentami (BMS), jak i stentami uwalniającymi lek. Wiąże się to z przewlekłym stanem zapalnym i opóźnionym gojeniem tętnic, a także z czynnikami zabiegowymi i niewystarczającą inhibicją płytek we wczesnym okresie po implantacji [4,5].

Stenty uwalniające leki zbudowane są z trzech elementów: metalowej platformy stentu, powłoki polimerowej oraz środka o działaniu leczniczym. Powłoki polimerowe nakładane na powierzchnię stentu służą jako nośniki leku i umożliwiają kontrolowane uwalnianie leku. Postępy w technologii polimerów mają na celu zmniejszenie miejscowych reakcji zapalnych i zakrzepicy poprzez poprawę biokompatybilności polimerów [6].

W naszych badaniach kluczowym punktem jest synteza związków koordynacyjnych o pożądanym antytrombogennym właściwościach. W tym celu prowadzone będą prace nad wytworzeniem nowych wielordzeniowych okso-kompleksów tytanu(IV) z ligandami będącymi pochodnymi leków przeciwzakrzepowych, takich jak kwas acetylosalicylowy (ASA), warfaryna, klopidogrel czy heparyna.

Literatura:

1. Morice MC, Serruys PW, Sousa JE, Fajadet J, Ban Hayashi E, Perin M, et al. A randomized comparison of a sirolimus-eluting stent with a standard stent for coronary revascularization. *N Engl J Med.* 2002;346:1773–80.
2. Hawn M.T., Graham L.A., Richman J.S. i wsp. Risk of major adverse cardiac events following noncardiac surgery in patients with coronary stents. *JAMA* 2013; 310: 1462–1472.
3. Rajwa, Paweł, et al. "Postępowanie okołoperacyjne u pacjentów z wszczepionymi stentami typu DES." *Folia Cardiologica* 10.5 (2015): 336-341.
4. Stefanini GG, Holmes DR Jr. Drug-eluting coronary-artery stents. *N Engl J Med* 2013;368: 254–65
5. Cutlip DE, Windecker S, Mehran R, et al. Clinical end points in coronary stent trials: a case for standardized definitions. *Circulation* 2007;115:2344-51
6. Stefanini GG, Holmes DR Jr. Drug-eluting coronary-artery stents. *N Engl J Med* 2013;368: 254–65

Porównanie aktywności mikrobiologicznej i fotokatalitycznej materiałów kompozytowych na bazie polikaprolaktonu (PCL) lub poli(metakrylanu metylu) (PMMA) i okso-kompleksów tytanu(IV) (TOCs) o rdzeniu $\{Ti_4O_2\}$

Barbara Kubiak¹, Piotr Piszczek¹, Aleksandra Radtke¹, Patrycja Golińska²

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100, Toruń

² Wydział Nauk Biologicznych i Weterynaryjnych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Lwowska 1, 87-100, Toruń

Nadużywanie i wszechobecność antybiotyków doprowadziły do występowania bardzo niekorzystnego zjawiska jakim jest oporność bakterii na antybiotyki. Naukowcy nieustannie pracują nad znalezieniem substancji, które będą skuteczne w walce z infekcjami bakteryjnymi lub nie dopuszczą do ich powstawania. Skutecznym sposobem w zwalczaniu bakterii mogą okazać się okso-kompleksy tytanu(IV). Dotychczas przeprowadzone badania pokazują, że tego typu związki charakteryzują się bardzo dobrą aktywnością fotokatalityczną. Aktywność fotokatalityczna i mikrobiologiczna są ze sobą związane i wynikają z generowania reaktywnych form tlenu [1,2].

Celem pracy była synteza TOCs o rdzeniu $\{Ti_4O_2\}$ oraz wprowadzenie ich do matrycy polimerowej: polikaprolakton (PCL) lub poli(metakrylan metylu) (PMMA) a także zbadanie aktywności fotokatalitycznej a przede wszystkim mikrobiologicznej otrzymanych kompozytów. Ze względu na zastosowane polimery, uzyskane przez te materiały mają szansę na zastosowanie w medycynie oraz stomatologii [3].

W pracy zsyntetyzowano TOCs z ligandami kwasu 4-aminobenzoowego lub 9-fluorenokarboksyłowego, następnie wprowadzono je do matrycy polimerowej. Stężenie TOCs wynosiło 5% lub 20% dla matrycy PCL oraz 20% dla PMMA. Wytworzone materiały zbadano przy pomocy spektroskopii IR, Ramana oraz elektronowego rezonansu paramagnetycznego, a także poddano charakterystyce termicznej oraz mechanicznej. Aktywność fotokatalityczną badano przez obserwację degradacji błękitu metylenowego w świetle widzialnym. Badania mikrobiologiczne prowadzone były pod kątem redukcji ilości bakterii: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* oraz drożdżaków *Candida albicans*.

Aktywność fotokatalityczna jest związana z zastosowanym stężeniem TOCs. Lepsze wyniki uzyskuje się przy stężeniu 20%, ale w badaniach mikrobiologicznych przy niższym stężeniu również można uzyskać bardzo dobre wyniki.

Literatura:

- [1] Janek, M.; Radtke, A.; Muzioł, T.M.; Jerzykiewicz, M.; Piszczek, P. Tetranuclear Oxo-Titanium Clusters with Different Carboxylate Aromatic Ligands: Optical Properties, DFT Calculations, and Photoactivity. *Materials* **2018**, *11*, 1661.
- [2] Piszczek, P.; Kubiak, B.; Golińska, P.; Radtke, A. Oxo-Titanium(IV) Complex/Polymer Composites—Synthesis, Spectroscopic Characterization and Antimicrobial Activity Test. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 9663.
- [3] Kubiak, B.; Radtke, A.; Topolski, A.; Wrzeszcz, G.; Golińska, P.; Kaszkowiak, E.; Sobota, M.; Włodarczyk, J.; Stojko, M.; Piszczek, P.; The composites of PCL and tetranuclear titanium(IV)-oxo complexes as materials exhibiting the photocatalytic and antimicrobial activity, *Int. J. Mol. Sci.* **2021**

Kluczowa rola orientacji reszt histydynowych w modelowych pentapeptydach w reakcji wiązania z jonami Ni(II): badania teoretyczno-eksperymentalne

Krzysztof Żamojć¹, Dariusz Wyrzykowski¹, Giuseppina Sabatino^{2,3}, Anna Maria Papini^{2,3}, Robert Wiczorek⁴, Joanna Makowska^{1*}

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk; krzysztof.zamojc@ug.edu.pl, dariusz.wyrzykowski@ug.edu.pl, lech.chmurzynski@ug.edu.pl, joanna.makowska@ug.edu.pl

²Wydział Chemii "Ugo Schiff", Uniwersytet we Florencji, Via della Lastruccia 13, 50019 Sesto Fiorentino, Włochy; giuseppina.sabatino@cnr.it, annamaria.papini@unifi.it

³CNR-IC Instytut Krystalografii, Via Paolo Gaifami 18, 95126 Catania, Włochy; giuseppina.sabatino@cnr.it, annamaria.papini@unifi.it

⁴Wydział Chemii, Uniwersytet we Wrocławiu, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław; robert.wiczorek@chem.uni.wroc.pl

Przy wykorzystaniu metody potencjometrycznej zbadano właściwości kwasowo-zasadowe oraz właściwości wiążące czterech analogów pentapeptydów: EYHHQ (p1), EHYHQ (p2), HEYHQ (p3) i HEYQH (p4) z jonami Ni(II). Następnie, stosując metodę spektroskopii fluorescencyjnej oceniono stechiometrię powstałych kompleksów peptydowych z jonami Ni(II). Dodatkowo, w oparciu o obliczenia z wykorzystaniem metody DFT (teorii funkcjonału gęstości), zostały zaproponowane najbardziej prawdopodobne struktury kompleksów peptydów p1-p4 z jonami Ni(II). Stwierdzono, że wszystkie peptydy tworzą termodynamicznie trwałe kompleksy z kationem Ni(II) o stechiometrii 1:1 i 1:2. Zostało dowiedzione, że oddziaływanie między jodem metalu a sekwencjami peptydowymi zawierającymi histydynę nie zależy tylko od ułożenia względem siebie reszt histydyn, ale także od ich orientacji względem innych aminokwasów w sekwencji. Należy podkreślić, że bliższe sąsiedztwo reszty His w tych krótkich peptydach nie zwiększa stabilności kompleksu, ze względu na oddziaływanie pomiędzy sąsiednimi pierścieniami imidazolowymi.

Literatura:

1. Żamojć K., Kamrowski D., Zdrowowicz M., Wyrzykowski D., Wicz W., Chmurzyński L., Makowska J. A Pentapeptide with Tyrosine Moiety as Fluorescent Chemosensor for Selective Nanomolar-Level Detection of Copper(II) Ions, *Int. J. Mol. Sci.* 21 (2020) 743-758.
2. Alfano M, Cavazza C. Structure, function, and biosynthesis of nickel-dependent enzymes, *Protein Sci.* 29 (5) (2020) 1071-1089.

Analiza strukturalna i charakterystyka fizykochemiczna związków organicznych w kierunku ich aktywności biologicznej

Joanna Duch, Agnieszka Chylewska, Aleksandra Dąbrowska, Mariusz Makowski

*Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
joanna.duch@ug.edu.pl*

Jednym z istotnych wyzwań współczesnej medycyny jest pojawienie się i niezwykle szybkie rozprzestrzenianie szczepów bakterii opornych na antybiotyki [1]. Infekcje spowodowane lekoopornymi drobnoustrojami wydłużają czas hospitalizacji, zwiększają koszty leczenia, a w najgorszych przypadkach prowadzą do śmierci pacjenta. Pomimo intensywnego rozwoju farmakologii w ostatnich latach, wciąż istnieje ogromna potrzeba poszukiwania nowych klas związków, takich jak pochodne sulfonamidowe, o polepszonych właściwościach terapeutycznych.

Skuteczność leków zależy m.in. od ich właściwości fizykochemicznych, w tym od hydrofilowości/lipofilowości i stopnia zjonizowania substancji, a także właściwości kwasowo-zasadowych, które wpływają na transport substancji do komórek, co warunkuje dotarcie leku do miejsca jego działania. Wartość pK_a związku chemicznego pozwala przewidzieć jaka forma, zjonizowana bądź niezjonizowana, będzie dominowała w danym środowisku. Odpowiednia równowaga pomiędzy obiema formami zapewnia rozpuszczalność w środowisku wodnym i oddziaływanie z receptorami, jak również przekraczanie błon komórkowych składających się głównie z fosfolipidów. Najczęściej stosowane metody wyznaczania pK_a opierają się na miareczkowaniu potencjometrycznym i pomiarach spektroskopowych (UV-Vis) [2]. Główne ograniczenia związane w wyznaczaniem właściwości kwasowo-zasadowych preparatów leczniczych jest ich słaba rozpuszczalność w wodnych roztworach oraz niskie wartości stałych dysocjacji, dlatego metody pomiarowe każdorazowo wymagają walidacji. Ponadto, istnieje silna zależność pomiędzy strukturą leków a ich aktywnością biologiczną [3].

W ramach prowadzonych badań dokonano analizy strukturalnej (XRD) pochodnych sulfonamidowych oraz wyznaczono ich stałe dysocjacji w oparciu o pomiary spektrofotometryczne (UV-Vis) i potencjometryczne. Uzyskane wyniki pozwolą na optymalizację badanych materiałów w kierunku racjonalnego projektowania nowej klasy substancji wykazujących aktywność biologiczną.

Literatura:

1. Peterson, Elizabeth, and Parjit Kaur. "Antibiotic resistance mechanisms in bacteria: relationships between resistance determinants of antibiotic producers, environmental bacteria, and clinical pathogens." *Frontiers in microbiology* 9 (2018): 2928.
2. Babić, Sandra, et al. "Determination of pK_a values of active pharmaceutical ingredients." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26.11 (2007): 1043-1061.
3. Danish, Muhammad, et al. "New metal complexes of sulfonamide: Synthesis, characterization, in-vitro anticancer, anticholinesterase, antioxidant, and antibacterial studies." *Applied Organometallic Chemistry* 35.1 (2021): e6033.

Podziękowania:

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu OPUS nr UMO-2019/33/B/ST4/00031.

Nowe funkcjonalne materiały molekularne, skonstruowane w oparciu o mostkowane tiocyjanianami układy Ni(II)-Cr(III), Cu(II)-Cr(III), Cu(II)-Ni(II), Cu(II),Cu(I)-Ni(II). Struktura elektronowa i właściwości magnetyczne

Joanna Wiśniewska¹, Natalia Tereba¹, Tadeusz Muzioł¹, Robert Podgajny², Alina Bieńko³, Grzegorz Wrzeszcz¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Gagarina 7, 87-100 Toruń,
wisnia@umk.pl

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

³ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Ważną cechą materiałów molekularnych będących kompleksami wielordzeniowymi jest zdolność tworzenia mostków przez ligandy odgrywające ważną rolę jako nośniki oddziaływań magnetycznych między centrami metali. Oddziaływania te mogą w sposób znaczący wpływać na właściwości magnetyczne układu w porównaniu z niesprzężonymi, pojedynczymi jednostkami metalicznymi. Materiały molekularne mogą być związkami wielofunkcyjnymi, np. magnesami łączącymi uporządkowanie magnetyczne z chiralnością, przewodnością lub nawet dwoma takimi dodatkowymi właściwościami [1, 2]. Do otrzymania pożądaných związków niezbędne jest zastosowanie odpowiednich jonów metali i ligandów. Jony metali 3d elektronowych cechują się dużą różnorodnością stopni utlenienia, liczb koordynacyjnych i geometrii sfer koordynacyjnych, dzięki czemu ich kompleksy mogą charakteryzować się interesującymi właściwościami redokсовymi, magnetycznymi, czy optycznymi.² Badania przeprowadzone w trakcie realizacji prezentowanej pracy zostały poświęcone syntezie i charakterystyce, m.in. strukturalnej oraz magnetycznej, nowych heterometalicznych materiałów molekularnych zawierających ligandy tiocyjanianowe. Otrzymane związki zostały oparte na blokach budulcowych: Ni(II)-Cr(III), Cu(II)-Cr(III), Cu(II)-Ni(II), Cu(II),Cu(I)-Ni(II), mostkowanych tiocyjanianami. Wśród nich znalazły się następujące kompleksy: {[Ni(tren)(H₂O)]₂(μ_{1,3}-NCS)}[Cr(NCS)₆] (**1**), {[Cu(tren)(H₂O)]₂(μ_{1,3}-NCS)}[Cr(NCS)₆] (**2**), [Cu(pn)₂]₂[Ni(NCS)₆] (**3**), [Cu(tren)(NCS)]₂[Ni(NCS)₆] (**4**), {[Cu^{II}(trien)]₂[Ni(NCS)₆] [Cu^I(NCS)]_n (**5**), gdzie tren = tris(2-aminoetylo)amina, pn = 1,2-propylodiamina, trien = trietylenotetraamina, które są jednymi z najbardziej obiecujących materiałów, wykazujących właściwości charakterystyczne dla wielocentrowych magnesów molekularnych. Przeprowadzone badania magnetyczne wykazały oddziaływania między jonami paramagnetycznymi, ale szczegóły ich sprzężeń pozostawały nieznane lub niedostatecznie rozwiązane. Badania objęły pomiary metodą rentgenowskiej spektroskopii absorbcyjnej XAS dla wybranych krawędzi L metali 3d elektronowych (Cr, Ni, Cu) oraz krawędzi K azotu N i tlenu O, która umożliwia m.in. określenie stanu spinowego i stopnia utlenienia Ni, Cr, Cu oraz powiązanie tych informacji z innymi właściwościami nowych materiałów, takimi jak lokalna symetria związku, ładunki elektronowe, obsada orbitali elektronowych. Pomiary XAS pozwalają na określenie różnicowej kowalencyjności orbitalnej i struktury elektronowej jonów metali w kryształach, co umożliwia scharakteryzowanie oddziaływań metal-ligand i wpływa na interpretację właściwości magnetycznych nowo zsyntezowanych materiałów.

Literatura:

¹ G. van der Laan, A.I. Figueroa, *Coord. Chem. Rev.*, **277–278** (2014) 95.

² T.M. Muzioł, N. Tereba, R. Podgajny, D. Kędziera, G. Wrzeszcz, *Dalton Trans.*, **48** (2019) 11536.

Nowe karbonylkowe kompleksy rutenu(I). Poszukiwania uniwersalnych układów do zastosowań fotokatalitycznych i medycznych

Joanna Wiśniewska¹, Marzena Fandzloch², Liliana Dobrzańska¹, Tomasz Jędrzejewski³, Jerzy Sitkowski^{4,5}

¹ *Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Gagarina 7, 87-100 Toruń, wisnia@umk.pl*

² *Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, Okólna 2, 50-422 Wrocław*

³ *Wydział Nauk Biologicznych i Weterynaryjnych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Lwowska 1, 87-100 Toruń*

⁴ *Narodowy Instytut Leków, Chełmska 30/34, 00-725 Warszawa*

⁵ *Instytut Chemii Organicznej, Polska Akademia Nauk, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa*

W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie wykorzystaniem fotoaktywnych kompleksów metali do zastosowań terapeutycznych [1, 2]. Właściwości te doprowadziły do opracowania strategii dostarczania CO do celów fizjologicznych, w tym aktywowanych termicznie i fotochemicznie związków uwalniających CO (odpowiednio CORM i fotoCORM) [1–4]. W przypadku tych ostatnich użycie światła jako wyzwalacza może kontrolować lokalizację, czas i dawkę uwalniania CO. Chociaż optymalna transmisja światła przez tkankę ssaków wymaga fal czerwonych lub bliskiej podczerwieni, wzbudzenie promieniowaniem o krótszej długości fali może być przydatne w leczeniu nowotworów podskórnych i infekcji bakteryjnych [1]. Molekuły CORM na bazie rutenu są obecnie również badane jako potencjalne światłoczułe leki cytotoksyczne. Trzy nowo zsyntetyzowane kompleksy rutenu(I) z analogami puryny o wzorze $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCCH}_3)_2(\text{analog puryny})_2]$ były badane pod kątem ich właściwości fotofizycznych i fotochemicznych oraz ich zastosowań biomedycznych i biofizycznych. Aktywność przeciwnowotworową analizowano względem linii komórek ludzkiego raka sutka MCF-7, linii komórek ludzkiego raka szyjki macicy HeLa i ludzkich linii komórkowych czerniaka C32. Wzbudzenie światłem o długości fali 365 nm powodowało najwyższą aktywność cytotoksyczną tego związku CORM-tp wobec komórek HeLa z wartością IC_{50} równą $45,3 \pm 2,3 \mu\text{g/ml}$, niższą od cisplatyny i porównywalną z HP1019 i NAMI-A, powodowało również niską toksyczność wobec normalnych mysich komórek fibroblastów L989. Fotochemię tych kompleksów badano stosując światło o długości fali 264 nm i 365 nm w różnych rozpuszczalnikach (DMF, chloroform, buforowane roztwory wodne). Uwalnianie CO z CORM zaobserwowano przy użyciu mioglobiny jako indykatora CO, obecność CO w roztworze została potwierdzona za pomocą spektroskopii ^{13}C NMR i IR-ATR.

Literatura:

1. A.P. de Sousa, E.M. Carvalho, J. Ellena, E.H.S. Sousa, J.R. de Sousa, L.G.F. Lopes, P.C. Ford, A.K.M. Holanda, J. Inorg. Biochem., **173** (2017) 144.
2. J.M. Carvalho, A.H. Batista, N.A.P. Nogueira, A.K.M. Holanda, J. R. Sousa, D. Zampiere, M.J.B. Bezerra, F.S. Barreto, M.O. de Moraes, A.A. Batista, A.C.S. Gondim, T.F. Paulo, L.G.F. Lopes, E.H.S. Sousa, New J. Chem., **41** (2017) 13085.
3. A. Regiel-Futyra, J.M. Dąbrowski, O. Mazuryk, K. Śpiewak, A. Kyzioł, B. Pucelik, M. Brindell, G. Stochel, Coord. Chem. Rev., **351** (2017) 76.
4. R. Long, I. Salouage, A. Berdeaux, R. Motterlini, D. Morin, Biochim. Biophys. Acta, **1837** (2014) 201.

Nowe cyklometalowane kompleksy irydu(III) i ich charakterystyka fizykochemiczna

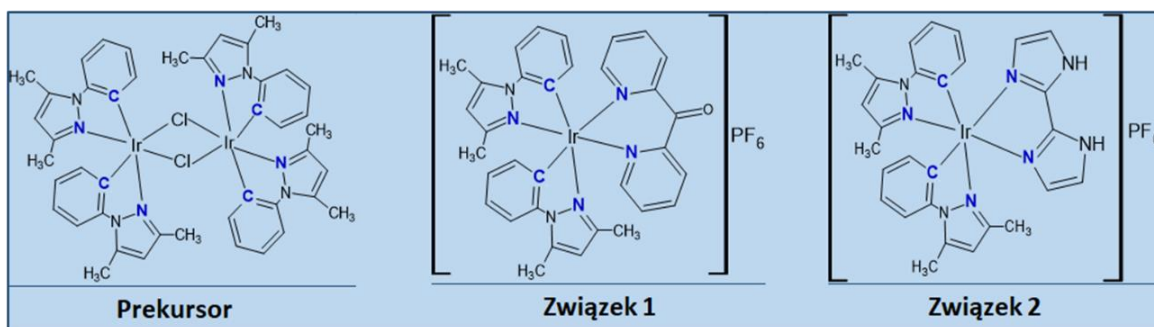
Karol Okła¹, Barbara Barszcz¹, Joanna Masternak¹, Katarzyna Kazimierczuk²

¹ Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce, e-mail: karol.okla@onet.pl

² Wydział Chemii, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Dane literaturowe wskazują, że w ostatnich latach prowadzone są bardzo intensywne badania nad związkami koordynacyjnymi irydu(III). W sposób szczególny zainteresowanie naukowców koncentruje się na tzw. cyklometalowanych związkach Ir(III), których właściwości pozwalają na szerokie zastosowanie zarówno w nowoczesnej technologii (np. do produkcji organicznych diod elektroluminescencyjnych – OLED oraz elektrochemicznych ogniw emitujących światło - LECs) [1] jak i we współczesnej medycynie [2] (między innymi w walce z chorobami nowotworowymi np. w terapii fotodynamicznej - PDT).

Mając powyższe na uwadze prezentowane badania dotyczą syntezy nowych kompleksów cyklometalowanych irydu(III) oraz ich charakterystyki fizykochemicznej. W wyniku reakcji uwodnionego chlorku irydu(III) z 3,5-dimetylo-1-fenylpirazolem (**DMFPz**) otrzymano dimeryczny związek pełniący funkcję prekursora do syntez właściwych kompleksów cyklometalowanych. Ligandami N^N-donorowymi użytymi w preparatyce kompleksów były odpowiednio 2,2-dipirydyloketon (**py₂CO**) oraz 2,2'-bisimidazol (**biim**). Otrzymane związki (Rys. 1): [IrCl(DMFPz)₂]₂, [Ir(DMFPz)₂py₂CO]PF₆, [Ir(DMFPz)₂biim]PF₆, poddano szczegółowej analizie i badaniom właściwości fizykochemicznych przy użyciu następujących metod: CHN, FTIR, UV-Vis oraz X-ray na monokryształach.



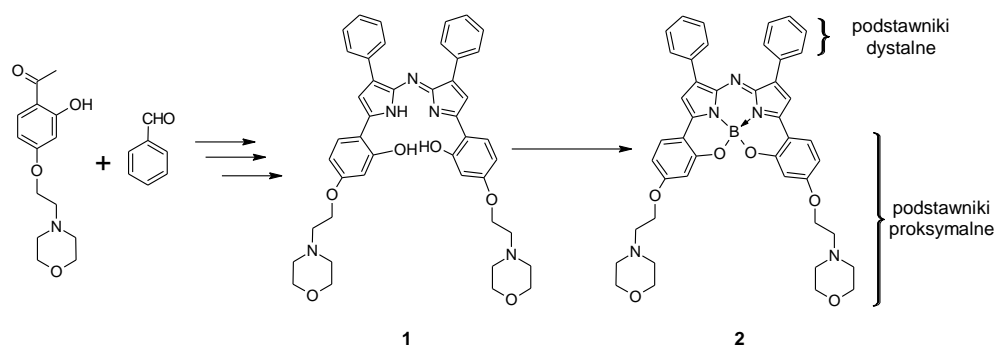
1. A. F. Henwood, E. Zysman-Colman, Luminescent Iridium Complexes Used in Light-Emitting Electrochemical Cells (LEECs), *Top. Curr. Chem.*, 374 (2016) 1–41
2. A. Zamora, G. Viguera, V. Rodríguez, M. D. Santana, J. Ruiz, Cyclometalated iridium(III) luminescent complexes in therapy and phototherapy, *Coord. Chem. Rev.*, 360 (2018) 34–76

Aza-BODIPY o rozbudowanych podstawnikach proksymalnych – synteza i właściwości fotochemiczne

Aleksandra Pawska¹, Michał Kryjewski¹

¹*Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

BODIPY (ang. *boron dipyrromethenes*) to związki intensywnie badane z uwagi na ich właściwości fluorescencyjne; aza-BODIPY to ich analogi. BODIPY wraz ze swoimi analogami stanowią również nową klasę fotouczulaczy, które stosowane są w terapii fotodynamicznej (PDT). PDT to skuteczna metoda leczenia nowotworów i innych chorób, w której fotouczulacz, pod wpływem światła o odpowiedniej długości fali generuje reaktywne formy tlenu. Fotouczulacze oparte na związkach z grup BODIPY i aza-BODIPY charakteryzują się korzystnymi właściwościami optycznymi, jak i wysoką zdolnością do generowania reaktywnych form tlenu, w tym tlenu singletowego [1- 3]



Rys.1 Synteza aza-BODIPY o rozbudowanych podstawnikach proksymalnych.

W wyniku kilkusetapowej syntezy uzyskano azadipirometen (**1**, Rys. 1) zawierający grupy -OH w pozycjach *orto* podstawników proksymalnych. Następnie, w wyniku reakcji kompleksowania z użyciem trifluorku boru uzyskano związek **2**, z grupy aza-BODIPY. Tożsamość uzyskanych związków potwierdzono przy użyciu technik spektrometrii mas i spektrometrii jądrowego rezonansu magnetycznego. Związek **2** charakteryzuje się absorpcją promieniowania w zakresie bliskiej podczerwieni ($\lambda_{\max} > 750$ nm), co jest pożądane z punktu widzenia PDT [4].

Prezentowane badania zostały sfinansowane z grantu Narodowego Centrum Nauki - 2015/19/D/NZ7/00401.

Literatura:

1. S.G. Awuah, Y. You. *RSC Advances* **2** (2012) 11169
2. A. Gorman, J. Killoran, C. O'Shea, T. Kenna, W.M. Gallagher, D.F. O'Shea *J. Amer. Chem. Soc.* **126** (2004) 10619
3. G. Yuan, D.F. O'Shea. " *Chem. Soc. Rev.* **45** (2016) 3846
4. A. Loudet, R. Bandichhor, K. Burgess, A. Palma. S.O. McDonnell, M.J. Hall, i wsp. *Org. Lett.* **10** (2008) 4771

Właściwości fizykochemiczne kompleksów niklu z domeną $\alpha 5$ białek SmtB/BigR4 bakterii z rodzaju *Mycobacterium*

Paulina Potok¹, Anna Rola¹, Elżbieta Gumienna-Kontecka¹, Sławomir Potocki¹,

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, 290646@uwr.edu.pl

Mycobacterium tuberculosis jest bakterią patogenną wywołującą gruźlicę, która ze względu na znaczący rozwój szczepów wielolekoopornych stanowi jedną z 10 głównych przyczyn zgonów na świecie [1]. Jednym z czynników zapewniającym przeżycie bakterii w niekorzystnych warunkach środowiskowych są metalozależne regulatory transkrypcji z rodziny ArsR/SmtB. Odpowiadają za utrzymanie homeostazy jonów metali, co chroni prątki gruźlicy przed toksycznym działaniem metali przejściowych, których stężenie jest zwiększone przez układ odpornościowy osoby chorej [2]. Poznanie chemii koordynacyjnej kompleksu metal-białko oraz mechanizmu działania przedstawicieli rodziny białek ArsR/SmtB może być pierwszym krokiem w rozwoju skutecznej terapii wobec Mtb. Ponadto, nikiel, posiadający podobną budowę do pozostałych dwuwartościowych jonów metali, jest w stanie wypierać je z centrum aktywnych enzymów doprowadzając do inhibicji lub dezaktywacji białka [3].

Celem projektu było poznanie specyfiki oddziaływań na poziomie molekularnym kompleksów niklu z domenami wiążącą metal przedstawicieli rodziny ArsR/SmtB - białka SmtB bakterii *M. tuberculosis* i BigR4 niepatogennej bakterii *M. smegmatis*. Analizowano również wpływ mutacji histydynowych na trwałość utworzonych kompleksów. W badaniu zastosowano miareczkowanie potencjometryczne, pozwalające na wyznaczenie stałych stabilności termodynamicznej kompleksów peptydów z jonami metali. Stechiometrię kompleksów potwierdzono za pomocą spektrometrii mas. Geometrię kompleksów w zależności od pH układu wyznaczono za pomocą spektroskopii UV-Vis i dichroizmu kołowego, natomiast strukturę peptydów określono metodą spektroskopii NMR.

Badania wykazały, iż zarówno domena wiążąca metal białka SmtB i BigR4 posiadają ten sam motyw wiążący nikiel: **HX₄HX₃DX₃HXXED** tworząc jednordzeniowe kompleksy. Obie domeny, poniżej pH 9 tworzą sześciokoordynacyjny, oktaedryczny kompleks z jodem niklu, natomiast w pH > 9 czterokoordynacyjny kompleks kwadratowy z donorami azotowymi z wiązania peptydowego. Wykres kompetycyjny, porównujący termodynamiczną stabilność badanych kompleksów wykazał największą stabilność kompleksu niklu z oryginalną domeną białka BigR4. Ponadto, badania nad mutantami pozwoliły określić istotę zmodyfikowanych histydyn. Brak His-2 spowodował nie tylko obniżenie stabilności kompleksu, ale również zwiększony udział aminokwasów kwasowych w koordynację. Przeprowadzone badania stanowią podstawową analizę mogącą być wstępem do projektowania nowych strategii antybakteryjnych wobec patogennej *M. tuberculosis*.

Literatura:

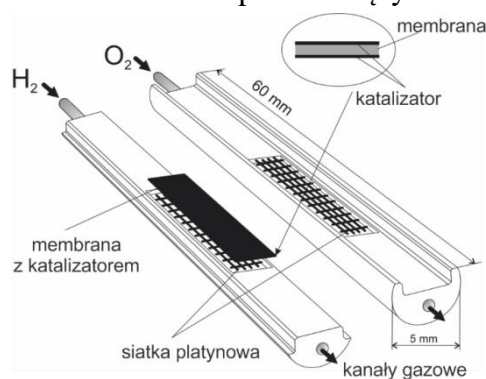
1. World Health Organisation, Global Tuberculosis Report, (2020).
2. A. Rola, R. Wieczorek, H. Kozłowski, K. Krzywoszyńska, S. Potocki, Sometimes less is more—the impact of the number of His residues on the stability of Zn(II) – SmtB and BigR4 a-5 domain complexes, Dalton Trans. (2021)
3. L. Macomber, R. Hausinger, Mechanisms of nickel toxicity in microorganisms, Metallomics, **3(11)** (2011) 1153.

Badanie procesów degradacji membran anionoprzewodzących w ogniwach paliwowych

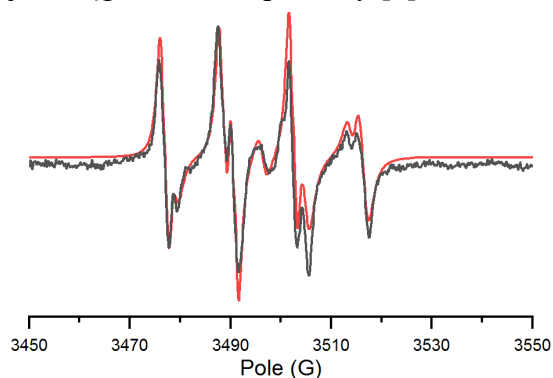
Szymon Wierzbicki¹, Krzysztof Kruczala¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
szymon.wierzbicki@student.uj.edu.pl

Wraz ze wzrostem zanieczyszczenia środowiska, ludzkość staje przed nowym wyzwaniem, jakim jest poszukiwanie efektywnych, ekologicznych i opłacalnych sposobów wytwarzania energii – jednym z nich, mogącym sprostać temu wyzwaniu są ogniwa paliwowe. Obecnie najczęściej w zastosowaniach mobilnych używane są ogniwa paliwowe z membranami protonoprzewodzącymi, które wykorzystują katalizatory oparte na platynie. Alternatywą dla nich są ogniwa z membranami anionoprzewodzącymi (AEMFC), które ze względu na zasadowe środowisko reakcji umożliwiają zastosowanie katalizatorów o ograniczonej zawartości metali szlachetnych [1,2]. Jedną z istotnych przeszkód dla zastosowania AEMFC na szeroką skalę jest degradacja membran jonoprzewodzących, powodowana przez temperaturę, obecność CO₂, rodniki powstające w pracującym ogniwie czy silne zasadowe środowisko [3]. Proces powstawania rodników oraz ich wpływ na degradację polimerów został dobrze opisany w literaturze dla membran protonoprzewodzących [4], jednak dla membran anionoprzewodzących ten problem jest ciągle słabo rozpoznany [5].



Rysunek 1. Mikro-ogniwo paliwowe służące do pomiarów *in-situ* EPR.



Rysunek 2. Widmo EPR adduktów DMPO-OH zarejestrowane podczas pracy mikro-ogniwa.

W celu określenia mechanizmu degradacji membran, wykonano badania *in-situ* w ogniwie pracującym we wnętrzu spektrometru EPR (Rys. 1), które udowodniły tworzenie się rodników $\cdot\text{OH}$ podczas pracy ogniwa (Rys. 2). Membrany te były również testowane w modelowym ogniwie paliwowym co pozwoliło na zebranie charakterystyk prądowo-napięciowych oraz określenie stopnia degradacji membrany w zależności od jej położenia w ogniwie względem gazów zasilających – wodoru i tlenu.

Podziękowania: Praca została zrealizowana w ramach projektu NCN 2017/27/B/ST5/01004.

Literatura:

1. Y. Yang, (...), H.D. Abruña, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. (2019), 201906570
2. A. Kostuch, (...), K. Kruczala, Catal. Sci. Technol. 8 (2018) 642.
3. N. Ziv, (...), D.R. Dekel, ChemSusChem, 11 (2018) 1136.
4. Ł. Łańcucki, (...), K. Kruczala, Polymer Degradation and Stability, 98 (2013) 3.
5. S. Wierzbicki, (...), K. Kruczala, J. Phys. Chem. Lett. 11 (2020), 7630.

Katalityczne złącza tlenkowe typu $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ – struktura i reaktywność

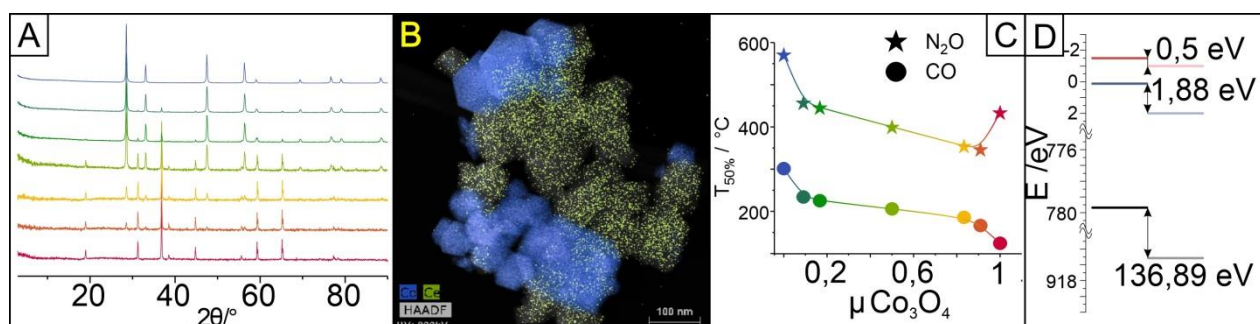
Leszek Nowakowski, Filip Zasada, Camillo Hudy, Joanna Gryboś, Zbigniew Sojka

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
e-mail: leszek.nowakowski@student.uj.edu.pl*

Podtlenek azotu oraz tlenek węgla(II) są aktywnymi gazami cieplarnianymi o wysokim udziale w globalnych zmianach klimatycznych. Ich efektywna kataliza do neutralnych związków (N_2 , O_2) oraz do CO_2 przy pomocy katalizatorów opartych na spinelu kobaltowym jest przedmiotem intensywnych badań naukowych.

W ramach badań zsyntezowano heterozłącza zbudowane z nanosześcianów Co_3O_4 oraz CeO_2 , otrzymując serię preparatów o zmieniającej się zawartości komponentów. Otrzymane materiały scharakteryzowano za pomocą XRD, RS, SEM/TEM/STEM/EDX oraz XPS. Przeprowadzono testy katalityczne utleniania tlenku węgla(II) oraz rozkładu N_2O w reakcjach temperaturowo programowanych.

Interpretacja dyfraktogramów XRD (Rys. A) i widm Ramana nie ujawniła obecności obcych faz w preparatach. Obrazy TEM uwidocznily nanosześciany CeO_2 i Co_3O_4 o średnim rozmiarze ziaren odpowiednio ok. 40 nm i 250 nm. Morfologię potwierdzono stosując metodę analizy gradientu zdjęć HAADF. Mapy EDX (Rys. B) potwierdziły obecność atomów ceru, kobaltu i tlenu w preparatach a ich rozmieszczenie wskazuje na efektywne utworzenie się heterozłącz połączonych płaszczyznami (100). Analiza widm XPS ujawniła zmieniającą się liczbę powierzchniowych jonów $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ oraz $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ przy zmieniającym się składzie próbki, co może być związane z przeniesieniem elektronu przez heterozłącze. Wyznaczono dopasowanie pasm walencyjnych komponentów heterozłącza (Rys. D) – przesunięcie to jest największe dla CoCe_{10} oraz Co_{10}Ce . Testy katalityczne ujawniły efekt interfejsowy podczas konwersji N_2O – próbki Co_{10}Ce , Co_5Ce oraz CoCe charakteryzują się niższą $T_{50\%}$ niż czysty spinel oraz czysty tlenek ceru, który w tej reakcji jest stosunkowo bierny (Rys. C).



Badania realizowane w ramach projektu OPUS, No 2017/27/B/ST4/01155, finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki. Leszek Nowakowski dziękuje za wsparcie finansowe w ramach projektu POWR.03.02.00-00-1004/16.

Synteza i badania spektroskopowe nowych związków iminowych wykazujących właściwości fluorescencyjne i chemosensoryczne

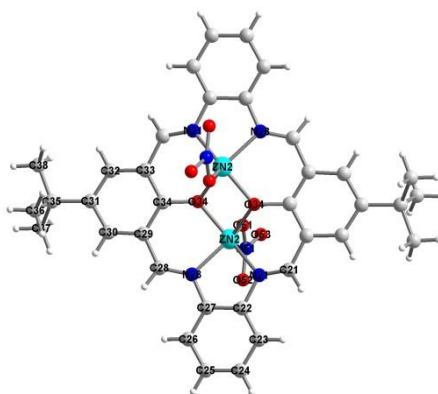
Dominika Jankowska¹, Magdalena Barwiolek¹, Tadeusz Muziol¹, Daina Damberga², Roman Viter²

¹ *Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, dominikajankowska@doktorant.umk.pl*

² *Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia*

Zasady Schiffa oraz ich kompleksy z metalami odgrywają znaczącą rolę w rozwoju nowoczesnej chemii koordynacyjnej, nieorganicznej, katalizie jak również chemii materiałowej. Związki te posiadają szerokie spektrum zastosowań m.in. w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED), bateriach słonecznych i wyświetlaczach [1]. Cieszą się ogromnym zainteresowaniem wśród naukowców ze względu na ich właściwości chemosensoryczne [2, 3]. Jako chemosensory fluorescencyjne posiadają praktyczne zastosowanie w badaniach medycznych oraz środowiskowych, są to materiały charakteryzujące się wysoką czułością i selektywnością w stosunku do różnego rodzaju jonów metali [4].

Przeprowadzono syntezy zasad Schiffa oraz kompleksów z jonem cynku(II) pochodnych: o-fenylendiaminy, (1*R*,2*R*)(-)-cykloheksanodiaminy, 2-(2-Aminophenyl)-1*H*-benzimidazolu, 4-tert-butyl-2,6-diformylofenolu. Wyizolowane związki scharakteryzowano za pomocą metod spektroskopowych: NMR, IR ATR, UV-ViS, analizy rentgenostrukturalnej. Otrzymano cienkie filmy związków wykorzystując metodę spin coating. Zbadano ich morfologię i skład za pomocą mikroskopii SEM/EDS oraz AFM. Badano również właściwości optyczne ligandów i kompozytów, oraz właściwości sensoryczne w stosunku do jonów Mg²⁺ i Zn²⁺.



Rys. 1. Struktura makrocyklicznego kompleksu cynku(II) o wzorze $[Zn_2L(NO_3)_2] \cdot 0.25H_2O$.

Literatura

1. Y-F. Ji, R. Wang, S. Ding, Ch-F. Du, Z-L. Liu, Inorg. Chem. Commun., **16** (2012) 47–50.
2. A. L. Berhanu et al. Trends in Anal. Chem., **116** (2019) 74-91.
3. S. A. Dalia, et al. Int. J. Chem. Studies, **6(3)** (2018) 2859-2.
4. K. Inal, Journal of Fluorescence, **30** (2020) 891–900.

Badania sfinansowane ze środków 27/2021/Grants4NCUStudents w ramach projektu IDUB oraz Grantu Młodych Wydziału Chemii UMK.

Pierwszy przykład kompozytu typu MOF@bioaktywne szkło i jego bioaplikacja

Beata Barszcz^{1,2}, Joanna Trzcńska-Wencel³, Patrycja Golińska³, Katarzyna Roszek³, Anna Łukowiak¹, Marzena Fandzloch¹

¹ Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, beata.barszcz07@wp.pl

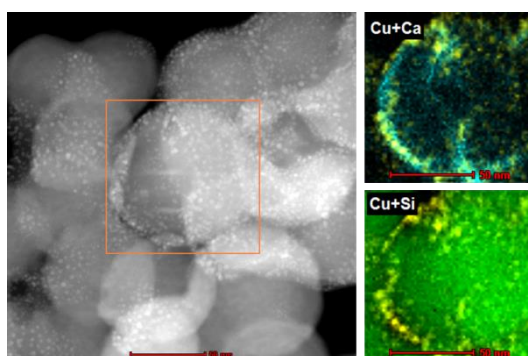
² Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

³ Wydział Nauk Biologicznych i Weterynaryjnych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Lwowska 1, 87-100 Toruń

Bioaktywne szkło o nazwie Bioglass 45S5 odkryte przez L. Hench'a było pierwszym syntetycznym materiałem tworzącym bezpośrednie połączenie z tkanką kostną, co otworzyło wiele możliwości ich zastosowania w implantologii i inżynierii tkankowej [1]. Aktualnie chemia materiałowa rozwija się w kierunku badań nad materiałami kompozytowymi prowadzącymi do zwiększenia ich funkcjonalności. Istotne z punktu widzenia aplikacyjnego jest nadanie biomateriałom właściwości przeciwdrobnoustrojowych [2].

Kontynuując ten kierunek badań jako nowatorskie podejście dla zwiększenia właściwości antybakteryjnych nanocząstek bioaktywnego szkła (BG) opracowano syntezę kompozytu typu MOF@BG, gdzie jako sieci metaliczno-organiczne typu MOF (*ang. Metal-Organic Framework*) wykorzystano Cu-HKUST-1. Otrzymany kompozyt poddano charakterystyce strukturalnej, spektroskopowej i teksturalnej z wykorzystaniem różnych technik badawczych, takich jak: XRD, IR, ICP-OES, TG, DLS i ELS, EDS, SEM i TEM (Rys. 1) oraz pomiar izotermii adsorpcji-desorpcji N₂ (77 K).

Bakteriostatyczny charakter zsyntezowanego materiału potwierdzono wobec bakterii *S. aureus*, *E. coli* i *K. Pneumoniae*. Końcowy etap badań dotyczył oceny biokompatybilności Cu-HKUST-1@BG wobec ludzkich fibroblastów (HDF) i mysich osteoblastów (MC3T3).



Rys. 1 Analiza STEM-EDS dla kompozytu Cu-HKUST-1@BG.

Literatura:

1. D. Greenspan, *Biomedical Glasses* **5** (2019) 178.
2. G. Wyszogrodzka, B. Marszałek, B. Gil, P. Dorożyński, *Drug Discovery Today* **21** (2016) 1009.

Badania zostały zrealizowane dzięki wsparciu finansowemu Narodowego Centrum Nauki (NCN) w ramach grantu SONATA nr 2019/35/D/ST5/02243.

Cu-HKUST-1@hydroksypatyty jako przykład biokompatybilnego kompozytu o właściwościach antybakteryjnych

Weronika Bodylska¹, Beata Barszcz^{1,2}, Joanna Trzcńska-Wencel³, Patrycja Golińska³, Katarzyna Roszek³, Anna Łukowiak¹, Marzena Fandzloch¹

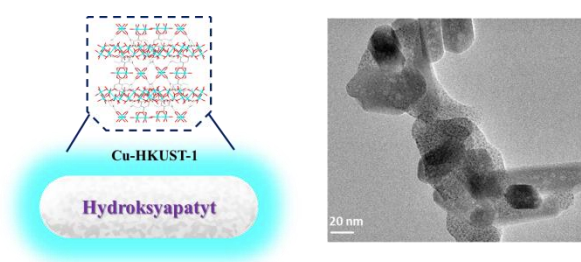
¹ Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, werronikab@gmail.com

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

³ Wydział Nauk Biologicznych i Weterynaryjnych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Lwowska 1, 87-100 Toruń

Hydroksypatyty (HA) ze względu na bioaktywność, wysoką biokompatybilność i bardzo dobre właściwości osteokondukcyjne jest szeroko wykorzystywany w medycynie [1]. Możliwość tworzenia trwałego połączenia między materiałem a tkanką kostną wykorzystuje się w ortopedii, stomatologii oraz inżynierii tkankowej. Dzięki zastosowaniu powłoki nanohydroksypatytywnej na powierzchni metalowych implantów następuje korzystna zmiana właściwości powierzchni styku implantu z otaczającymi tkankami. Jedną z częstych przyczyn niepowodzeń w leczeniu implantologicznym są infekcje bakteryjne [1].

Jako obiecujące podejście do zwiększenia właściwości antybakteryjnych powłok HA na implantach, zaproponowano pokrycie nanocząstek hydroksypatyty warstwą MOF (ang. *Metal-Organic Framework*) (Rys. 1). W badaniach wykorzystano Cu-HKUST-1 ze względu na jego obiecujące właściwości przeciwdrobnoustrojowe [2]. Nowo otrzymany kompozyt scharakteryzowano strukturalnie, spektroskopowo i teksturalnie przy użyciu różnych technik m.in. XRD, IR, TEM, ICP-OES, TG oraz sorpcji N₂ (77 K). Badania przeprowadzone na mikroorganizmach pokazały, że Cu-HKUST-1@HA wykazuje lepsze właściwości antybakteryjne wobec szczepów Gram-dodatnich (*S. aureus*) niż Gram-ujemnych (*E. coli*, *K. pneumoniae* i *P. aeruginosa*). Biokompatybilność materiału oceniono wobec ludzkich fibroblastów (HDF) i mysich osteoblastów (MC3T3).



Rys. 1 Schemat i obraz TEM kompozytu Cu-HKUST-1@HA.

Literatura:

1. S. Lamkhao, M. Phaya, C. Jansakun, N. Chandet, K. Thongkorn, G. Rujijanagul, P. Bangrak, C. Randorn, *Sci. Rep.* **9** (2019) 4015.
2. M. Shen, F. Forghani, X. Kong, D. Liu, X. Ye, S. Chen, T. Ding, *Compr. Rev. Food. Sci. Food. Saf.* **19** (2020) 1397.

Badania zostały zrealizowane dzięki wsparciu finansowemu Narodowego Centrum Nauki (NCN) w ramach grantu SONATA nr 2019/35/D/ST5/02243.

Projektowanie i synteza trójheteroleptycznych polipirydylowych kompleksów Ru(II) do zastosowań w terapiach przeciwnowotworowych

Ilona Gurgul¹, Olga Mazuryk¹, Małgorzata Brindell¹

*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego; ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków;
Ilona.gurgul@doctoral.uj.edu.pl*

Polipirydylowe kompleksy Ru(II) zwróciły szczególną uwagę naukowców ze względu na ich interesujące właściwości biologiczne oraz fotofizyczne, które można modyfikować poprzez odpowiedni dobór ligandów. Wykazano, że połączone działanie cytotoksyczne wraz z działaniem przeciwprzerzutowym względem komórek nowotworowych można odpowiednio dostroić, zmieniając strukturę związku, nie tylko poprzez wymianę liganda, ale również wprowadzenie odpowiednich podstawników na ligandzie.[1] Możliwe jest także uzyskanie określonego typu fotoreaktywności w celu wykorzystania kompleksu jako fotosensybilizator w terapii PDT, poprzez modyfikację struktury w kierunku otrzymania związków o odpowiednich właściwościach stanów wzbudzonych.[2]

W nierniejszej prezentacji zostaną przedstawione syntezy trzech polipirydylowych kompleksów rutenu(II) typu $[RuL_1L_2L_3]^{2+}$ z wykorzystaniem metod syntezy mikrofalowej. Trójheteroleptyczna struktura daje większe możliwości w projektowaniu kompleksów o określonych właściwościach a synteza mikrofalowa znacznie przyspiesza reakcję. Otrzymane związki zawierają 2,2'-bipirydynę, której homoleptyczne kompleksy charakteryzują się dużą wydajnością generowania tlenu singletowego. Celem zwiększenia lipofilowości oraz zdolności do akumulacji w komórce, do struktury wprowadzono 4,7-difenylo-1,10-fenantrolinę. Ostatnie miejsce koordynacyjne obsadzono odpowiednio 2,3-bis(2-pirydylo)naftalenopirazyną, 2,3-bis(2-pirydylo)chinoksaliną oraz 6,7-dimetylo-2,3-bis(2-pirydylo)chinoksaliną. Ligandy te posiadają dodatkowe pierścienie w związku z czym zwiększa się system zdelokalizowanych elektronów π , co skutkuje obniżeniem energii przejścia MLCT, a zatem przesunięcia pasma absorpcji kierunku większych długości fal. Ostatnie z wymienionych ligandów są niesymetryczne w związku z czym skutkiem ich obecność w strukturach kompleksów jest otrzymanie, w wyniku syntezy, mieszaniny izomerów geometrycznych[3], które udało się zidentyfikować metodą HPLC z użyciem złoża odwróconych faz, a następnie rozdzielić metodą PTLC.

Otrzymane kompleksy scharakteryzowano oznaczając molowe współczynniki absorpcji oraz współczynniki podziału oktanol/woda, oraz poddano wstępnym badaniom biologicznym określając cytotoksyczność oraz fotocytotoksyczność. Każdy ze związków wykazał stosunkowo wysoką wartość indeksu fotodynamicznego (PI).

[1]. I. Gurgul, O. Mazuryk, M. Łomzik, P.C. Gros, D. Rutkowska-Zbik, M. Brindell, *Metallomics*, **12** (2020) 784–793

[2] J. Kuncewicz, J.M. Dabrowski, A. Kyziół, M. Brindell, P. Łabuz, O. Mazuryk, W. Macyk, G. Stochel, *Coord. Chem. Rev.*, **398** (2019) 113012.

[3] O. Johansson Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes Applications in Artificial Photosynthesis ISBN 91-7265-852-5 pp 1-60 Intellecta DocuSys AB, Sollentuna, Stockholm University 2004.

I. Gurgul dziękuje za dofinansowanie w ramach projektu InterDokMed numer POWR.03.02.00-00-I013/16. Badanie były prowadzone w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (DEC-2016/21/B/NZ7/01081)

Tautomeryzacja sześciokoordynacyjnego centrum żelazowego mikroperoksydazy-11 – kluczowy determinant reaktywności z NO

Maria Oszajca¹, Gabriela Drabik¹, Mariusz Radoń¹, Rudi van Eldik^{1,2,3}, Grażyna Stochel¹

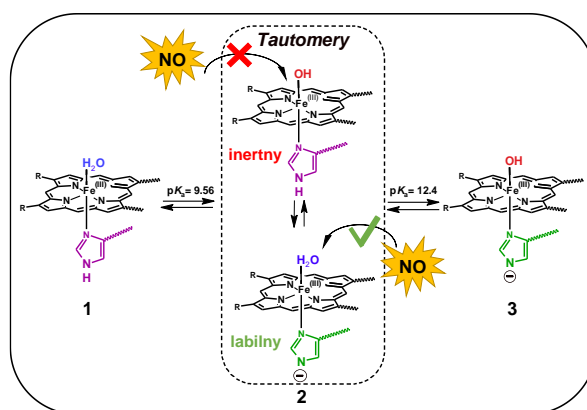
¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

² Wydział Chemii i Farmacji, Uniwersytet w Erlangen i Norymberdze, Egerlandstr. 1, 91058 Erlangen

³ Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń,

Badania molekularnych mechanizmów nitrozytacji z udziałem żelazoporfiryn, jako modeli centrów aktywnych białek hemowych, istotnie przyczyniły się do poznania czynników sterujących procesem nitrozytacji w układach biologicznych. Wykazano, że w reakcjach substytucji nukleofilowej wiązanie NO zależy głównie od labilności podstawianego liganda.¹ W związku z powyższym, podejmując się badań wpływu otoczenia koordynacyjnego żelaza na wiązanie NO przez N-acetylmikroperoksydazę-11 (AcMP-11) spodziewano się, iż reaktywność sześciokoordynacyjnego hydroksokompleksu będzie znacząco niższa niż reaktywność formy akwa. Szczegółowe badania kinetyczne wykonano w funkcji pH w zakresie 7,4 – 12,6, gdzie AcMP-11 występuje w trzech formach: [(AcMP-11)Fe^{III}(H₂O)(HisH)] (1), [(AcMP-11)Fe^{III}(OH)(HisH)] (2) i [(AcMP-11)Fe^{III}(OH)(His⁻)] (3). Uzyskane wyniki pozwoliły na

wyznaczenie indywidualnych drugorzędowych stałych szybkości reakcji dla każdej z form, wskazując na jedynie 10-krotne obniżenie szybkości reakcji dla formy 2 względem formy 1, a także bierność formy 3. Tak niewielki spadek reaktywności formy 2 jest sprzeczny z dysocjacyjnie aktywowanym mechanizmem reakcji, w którym stała szybkości reakcji koreluje z energią wiązania Fe-OH.² W celu wyjaśnienia nietypowej reaktywności AcMP-11 zaproponowano współistnienie dwóch form tautomerycznych: inertyjnej, [(AcMP-11)Fe^{III}(OH)(HisH)], oraz labilnej, [(AcMP-11)Fe^{III}(H₂O)(His⁻)], odpowiedzialnej za wiązanie NO. Badania eksperymentalne oraz obliczenia teoretyczne poparły postawioną hipotezę. Kwantowochemiczne obliczenia dostarczyły dowodów na istnienie formy tautomerycznej oraz potwierdziły labilność wiązania Fe-H₂O w formie [(AcMP-11)Fe^{III}(H₂O)(His⁻)]. Prezentowane badania po raz pierwszy wskazały, że reaktywność sześciokoordynacyjnego centrum żelaza(III) posiadającego dwa ligandy protyczne H₂O/OH⁻ i HisH/His⁻ może być zdeterminowana przez tautomeryzację.²



indywidualnych drugorzędowych stałych szybkości reakcji dla każdej z form, wskazując na jedynie 10-krotne obniżenie szybkości reakcji dla formy 2 względem formy 1, a także bierność formy 3. Tak niewielki spadek reaktywności formy 2 jest sprzeczny z dysocjacyjnie aktywowanym mechanizmem reakcji, w którym stała szybkości reakcji koreluje z energią wiązania Fe-OH.² W celu wyjaśnienia nietypowej reaktywności AcMP-11 zaproponowano współistnienie dwóch form tautomerycznych: inertyjnej, [(AcMP-11)Fe^{III}(OH)(HisH)], oraz labilnej, [(AcMP-11)Fe^{III}(H₂O)(His⁻)], odpowiedzialnej za wiązanie NO. Badania eksperymentalne oraz obliczenia teoretyczne poparły postawioną hipotezę. Kwantowochemiczne obliczenia dostarczyły dowodów na istnienie formy tautomerycznej oraz potwierdziły labilność wiązania Fe-H₂O w formie [(AcMP-11)Fe^{III}(H₂O)(His⁻)]. Prezentowane badania po raz pierwszy wskazały, że reaktywność sześciokoordynacyjnego centrum żelaza(III) posiadającego dwa ligandy protyczne H₂O/OH⁻ i HisH/His⁻ może być zdeterminowana przez tautomeryzację.²

Praca powstała w wyniku realizacji projektów badawczych o nr 2016/23/D/ST4/00303 i 2017/26/D/ST4/00774 finansowanych ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Literatura:

1. A. Franke, F. Roncaroli, R. van Eldik, Eur. J. Inorg. Chem. 2007, 773–798
2. M. Oszajca, G. Drabik, M. Radoń, A. Franke, R. van Eldik, G. Stochel, Inorg. Chem. 2021, doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00933

Właściwości luminescencyjne cyklometalowanych kompleksów typu $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]\text{PF}_6$

Anna Kamecka¹, Andrzej Kapturkiewicz¹, Łukasz Pipczyński¹

¹ *Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. 3-go Maja 54, 08-110 Siedlce, e-mail: anna.kamecka@uph.edu.pl*

Ze względu na szeroki zakres potencjalnych zastosowań cyklometalowane związki kompleksowe irydu(III) stanowią intensywnie badaną grupę związków o właściwościach luminescencyjnych. Kompleksy te są badane w kontekście wykorzystania ich m.in. w technologii optoelektronicznej [1, 2], bioobrazowaniu [3, 4] oraz jako składniki czynne czujników [5]. Większość związków koordynacyjnych irydu(III) emituje w roztworze w temperaturze pokojowej, a czasy życia molekuly w stanie wzbudzonym mieszczą się najczęściej w zakresie kilku mikrosekund.

Prezentowane kationowe kompleksy typu $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$, zawierające dwie cząsteczki deprotonowanego 1-fenyl-1*H*-pirazolu oraz pochodne 1,10-fenantroliny i 2,2'-bipirydyny w funkcji liganda $\text{N}^{\wedge}\text{N}$, wykazują silną fosforescencję zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w temperaturze 77K. Pasma emisji tej grupy kompleksów mieszczą się w bardzo szerokim zakresie widma UV-VIS od barwy zielonej do czerwonej (~ 530 - ~ 690). Właściwości emisyjne $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ zależą od natury związanego w cząsteczce liganda $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ oraz temperatury pomiaru. Dla niektórych luminoforów z tej grupy obserwuje się występowanie szerokich, pozbawionych struktury pasm emisji, dla innych natomiast rejestrowane są wąskie pasma emisji, z wyraźną strukturą oscylacyjną, co odzwierciedla zmiany w charakterze emisji kationów $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ od MLL'CT do LC.

Dla tej grupy cyklometalowanych kompleksów obserwuje się również ogromną zmienność w wydajnościach kwantowych emisji, która obejmuje bardzo szeroki zakres wartości od dziesiątych części procenta do kilkudziesięciu procent. Podobną zmienność zaobserwowano także w wartościach wyznaczonych czasów życia emisji, które zmieniają się od dziesiątych mikrosekund do kilku milisekund. Można zatem podkreślić, że prezentowane związki koordynacyjne stanowią ciekawą klasę luminoforów metaloorganicznych, nadających się do bardziej szczegółowych badań zależności między strukturą a właściwościami fotofizycznymi emiterów.

Literatura:

1. R. B. M. Yusoff, A. J. Huckaba, M. K. Nazeeruddin, *Top. Curr. Chem.*, (Z), 375 (2017), 39.
2. A. K. Pal, S. Krotkus, M. Fontani, C. F. R. Mackenzie, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, I. D. W. Samuel and E. Zysman-Colman, *Adv. Mater.*, 30 (2018) e1804231.
3. K. K. Lo, *Acc. Chem. Res.*, 48 (2015) 2985.
4. A. Zamora, G. Viguera, V. Rodriguez, M.D. Santana, J. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, 360 (2018) 34.
5. X. Jiang, J. Peng, J. Wang, X. Guo, D. Zhao, Y. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 3591.

Enkapsulacja adduktów laktoferyny wysyczonej jonami metali z polipirydylowymi kompleksami Ru(II)

**Przemysław Gajda-Morszewski¹, Anna Poznańska¹, Olga Mazuryk¹,
Małgorzata Brindell¹**

¹ *Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
pgmorszewski@gmail.com*

Laktoferyna (Lf) jest białkiem globularnym, o masie ok. 80 kDa, należącym do rodziny transferyn. Ze względu na swoją aktywność biologiczną oraz szereg właściwości bakteriostatycznych i przeciwzapalnych jest przedmiotem zainteresowania wielu badaczy. Białko to występuje w wielu płynach ustrojowych oraz wydzielinach śluzowych ssaków. Lf posiada dwa miejsca wiążące, w którym może skoordynować jon metalu, najczęściej Fe^{3+} do którego wykazuje bardzo wysokie powinowactwo.

W literaturze opisano szereg możliwych zastosowań Lf w terapiach przeciwdrobnoustrojowych oraz przeciwnowotworowych jako potencjalnej substancji wspomagającej[1]. Udowodniono, że stopień wysycenia Lf jonami metalu wpływa na aktywność biologiczną białka i jego potencjalne działanie synergiczne z lekami. Laktoferyna wysyczona jonami Fe^{3+} posiada silne działanie przeciwgrzybiczne[2] podczas gdy forma apo białka - z wolnymi miejscami wiążącymi jony metali - wykazuje synergistyczne działanie antybakteryjne z wybranymi antybiotykami [1], oraz działanie przeciwnowotworowe. Ponadto, opisano korzystny wpływ Lf wysyczonej jonami Mn^{3+} na bakterie z rodzaju *Lactobacillus*. Prebiotyczne oraz przeciwnowotworowe działanie Lf jest szczególnie ciekawe w kontekście wykorzystania jej jako substancji wspomagającej terapię nowotworów jelita grubego.

W niniejszej prezentacji zostaną przedstawione badania mające na celu opracowanie systemu enkapsulacji laktoferyny wysyczonej jonami metali (Fe^{3+} lub Mn^{3+}) oraz jej adduktów z polipirydylowymi kompleksami rutenu(II) typu $[\text{Ru}(\text{dip})_2\text{L}]\text{Cl}_2$ (gdzie dip - 4,7-difenylo-1,10-fenantrolina, L – pochodna liganda bipirydylowego), których właściwości przeciwnowotworowe i przeciwprzerzutowe zostały wcześniej opisane w literaturze[3]. Ponadto zostaną omówione modyfikacje jakie należy wprowadzić do istniejących systemów enkapsulacji (np. zaproponowany dla białek system oparty o polimery typu Eudragit [4]) by dostosować je do omawianych układów. Istotne jest zapewnienie stabilności skoordynowanych jonów metali odpowiedzialnych za aktywność biologiczną Lf oraz zapewnienie wysokiej wydajności enkapsulacji zarówno dla Lf jak i związków Ru. Systemy oparte o polimery typu Eudragit (kopolimery na bazie polimetakrylanu) mogą zostać wykorzystane do doustnego podawania związków pochodzenia naturalnego (np. Lf wysyczonej jonami metali) wraz z aktywnymi biologicznie związkami kompleksowymi metali w leczeniu chorób układu pokarmowego, w szczególności nowotworów jelita grubego.

PGM dziękuje Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe (grant nr 2019/35/N/NZ7/02202)

Literatura:

1. E. Redwan, N. El-Baky, A. Al-Hejin, M. Baeshen, H. Almehdar, A. Elsayay, A. Gomaa, S. Al-Masaudi, F. Al-Fassi, I. AbuZeid, V. Uversky, *Research in microbiology*, **167** (2016), 480.
2. K. Fernandes, K. Weeks, D. Carter, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **64** (2020).
3. I. Gurgul, O. Mazuryk, M. Łomzik, P. Gros, D. Rutkowska-Zbik, M. Brindell, *Metallomics*, **12** (2020), 784.
4. R. Gracia, C. Yus, O. Abian, G. Mendoza, S. Irusta, V. Sebastian, V. Andreau, M. Arruebo, *International Journal of Biological Macromolecules* **119** (2018), 413.

Wpływ modyfikacji powierzchniowej nanocząstkami metali szlachetnych na strukturę elektronową, emisję i aktywność fotokatalityczną siarczku cynku

Krystian Mróz, Marcin Kobielski, Łukasz Orzeł, Wojciech Macyk

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
mroz@doctoral.uj.edu.pl*

Siarczek cynku jest tanim i nietoksycznym półprzewodnikiem szerokopasmowym z przerwą wzbronioną szacowaną na 3,6 eV dla formy sfalerytu i 3,9 eV w przypadku formy wurcytu [1]. ZnS jest obiektem wielu badań pod kątem jego zastosowania w układach fotokatalitycznych, w tym redukcji dwutlenku węgla [2], generowania wodoru [3], a także fototransformacji rozmaitych związków organicznych [4]. W szczególności wysoka energia dolnej krawędzi pasma przewodnictwa nadaje wzbudzonemu siarczкови cynku silne właściwości redukcyjne. W związku z tym, że niektóre reakcje fotokatalityczne z wykorzystaniem ZnS wykazują stosunkowo niewielką wydajność kwantową, prowadzone są prace nad projektowaniem nowych fotokatalizatorów na bazie ZnS o ściśle zadanych właściwościach. W celu zwiększenia fotokatalitycznej aktywności materiałów stosuje się syntezę hierarchicznych nanostruktur [5], domieszki metali grup przejściowych [6], lub modyfikacje powierzchniowe fotokatalizatorów [7]. Dobrze znanym faktem jest wpływ wyżej wymienionych metod modyfikacji półprzewodników na ich strukturę elektronową. Szczególnie ciekawym z perspektywy aktywności fotokatalitycznej i szybkości rekombinacji elektron-dziura jest zmiana dystrybucji stanów elektronowych w obrębie przerwy wzbronionej.

Celem prezentowanych badań jest pokazanie wpływu powierzchniowej modyfikacji siarczku cynku z wykorzystaniem metali szlachetnych na dystrybucję i naturę stanów elektronowych w obrębie pasma przewodnictwa. Przedstawiono korelację między gęstością stanów elektronowych wyznaczoną metodą spektroelektrochemiczną a widmami emisyjnymi oraz aktywnością fotokatalitycznej redukcji CO₂ oraz generowania wodoru.

Podziękowania: Praca wykonana w ramach projektu Sheng (2018/30/Q/ST5/00776) finansowanego przez NCN.

Literatura:

- [1] K. Dimos, I. B. Kouselas, M. A. Karakassides, *J. Phys. Chem. B.*, **110** (2006) 22339-22345.
- [2] T. Baran, S. Wojtyła, A. Dibenedetto, M. Aresta, W. Macyk, *Applied Catalysis B: Environmental*, **178** (2015) 170-176.
- [3] S. Wojtyła, T. Baran, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44** (2019) 14624-14634.
- [4] J. S. Hu, L. L. Ren, Y. G. Guo, H. P. Liang, A. M. Cao, L. J. Wan, C. L. Bai, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **44** (2005) 1269-1273.
- [5] Q. Zhao, Y. Xie, Z. Zhang, X. Bai, *Crystal Growth & Design*, **7** (2007) 153-158.
- [6] W. Wang, G. Lee, P. Wang, Z. Qiao, N. Liu, J. J. Wu, *Separation and Purification Technology*, **237** (2020) 116469.
- [7] T. Baran, A. Dibenedetto, M. Aresta, K. Kruczała, W. Macyk, *ChemPlusChem*, **79** (2014) 708-715.

Wpływ ligandów na trwałość konjugatów Pd(II) z cyjanokobalaminą

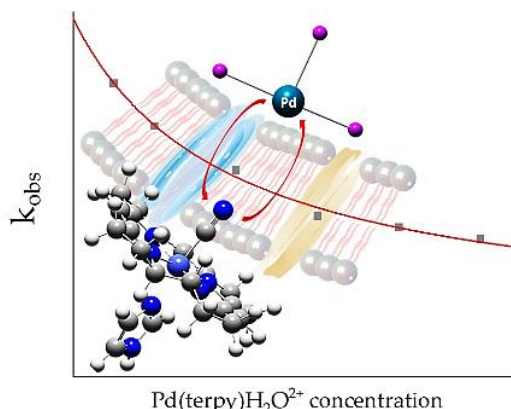
Dominika Porebska¹, Łukasz Orzel¹, Dorota Rutkowska-Żbik², Grażyna Stochel¹, Rudi van Eldik^{1,3}

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, dominika.porebska@doctoral.uj.edu.pl

² Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

³ Department of Chemistry and Pharmacy, University Erlangen-Nuremberg, Egerlandstr 1, 91058 Erlangen, Germany

Szczególne właściwości kobalaminy (Cbl) wynikające ze struktury liganda korynowego oraz obecności jonu Co(III) pozwalają na pełnienie roli prekursora koenzymów metylacji, co jest ważnym etapem w regulatorowych procesach wytwarzania erytrocytów, metabolizmu aminokwasów czy syntezy DNA itp.[1] Oprócz dobrze poznanych funkcji pełnionych przez witaminę B₁₂ (CblCN) w procesach biochemicznych w organizmie człowieka, coraz większe zainteresowanie budzi możliwość jej zastosowania jako transbłonowego nośnika leków cytostatycznych w terapii nowotworów.[2] O ile konjugaty Cbl z kompleksami Pt(II) są dość licznie reprezentowane w literaturze o tyle ich odpowiedniki z Pd(II) nie zostały dotąd opisane. Celem prezentowanych badań było otrzymanie kompleksów dwucentrowych CblCN-Pd(II)L₃ oraz optymalizacja ich trwałości poprzez odpowiedni dobór ligandów (L = Cl⁻, H₂O, terpy, dien). Badania eksperymentalne, na które składała się synteza, analizy spektroskopowe układów poreakcyjnych (IR, ESI-MS, ¹⁵NNMR) oraz badania kinetyczne reakcji tworzenia konjugatów wykazały, że szczególnie korzystne właściwości z punktu widzenia ewentualnych zastosowań medycznych posiada związek Cbl-Pd(II)Cl₃, którego trwałość kontrolowana jest przez stężenie jonów chlorkowych w otoczeniu (osocze vs cytoplazma komórki). Spośród otrzymanych konjugatów stosunkowo wysoką trwałość wykazuje również CblCN-PdCl₃, natomiast najniższą – CblCN-PdCl(H₂O)₂. W kontekście kinetyki tworzenia interesujący przykład stanowi konjugat zawierający ligand terpirydynowy. Szybkość tworzenia tego połączenia maleje ze wzrostem stężenia Pd(terpy)H₂O, co tłumaczy się silnym współzawodnictwem dwóch reakcji podstawiania ligandów na Pd(II) (CblCN, H₂O). Uzupełniające badanie teoretyczne (DFT)[3] potwierdziły wyniki eksperymentalne. Otrzymane wyniki dowodzą, że poprzez odpowiednią kompozycję sfery koordynacyjnej Pd(II) możliwe będzie rozszerzenie spektrum mniej toksycznych chemioterapeutyków nieorganicznych.



Literatura:

- [1] Gruber, K.; Puffer, B.; Kraeutler, B. *Chem. Soc. Rev.*, 40, 4346–4363, 2011
- [2] Collins, D.A.; Hogenkamp, H.P.C.; O'Connor, M.K.; Naylor, S.; Benson, L.M.; Hardyman, T.J.; Thorson, L.M. *Mayo Clin. Proc.* 75, 2000.
- [3] Rutkowska-Zbik, D.; Mazur, G.; Drzewiecka-Matuszek, A.; Orzel, L.; Stochel, G. *J. Phys. Chem. B*, 117, 9655–9661, 2013

Podziękowania:

Badania te i APC zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w Polsce, granty: MINIATURA nr 2017/01/X/ST5/00716 oraz OPUS nr 2019/35/B/ST4/04266.

Wpływ wodnych ekstraktów pyłu zawieszonego na stabilność S-nitrosoalbuminy

Anna Wądołek¹, Maria Oszejca¹, Małgorzata Brindell¹, Grażyna Stochel¹

¹ *Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, anna.wadolek@doctoral.uj.edu.pl*

Od wielu lat rośnie zainteresowanie biologiczną rolą związków S-nitrozylowych z uwagi na ich udział w szlakach sygnalizacji tlenu azotu (NO). S-nitrozacja jest procesem odwracalnego przyłączenia cząsteczki NO⁺ do reszt tiolowych cysteiny, który - jak udowodniono - jest ważnym mechanizmem regulacyjnym w sygnalizacji komórkowej. Głównym rezerwuarem NO w osoczu jest S-nitrosoalbumina (HSA-NO) odpowiadająca m.in. za funkcję wazorelaksacyjną. Zachwianie biologicznej równowagi tlenu azotu, który jest regulatorem napięcia naczyń krwionośnych, a co za tym idzie ciśnienia tętniczego krwi oraz inhibitorem agregacji płytek krwi i leukocytów, może być szczególnie niebezpieczne dla osób z chorobami układu krążenia.[1] Jednym z czynników mogących destabilizować wiązanie S-NO, i w konsekwencji prowadzić do niekontrolowanego miejscowego uwolnienia tlenu azotu, są jony metali przejściowych.[2] Zaadsorbowane związki metali przejściowych stanowią jeden ze składników pyłów zawieszonych PM_{2,5} i PM₁₀, które przedostając się do krwiobiegu mogą zaburzać fizjologiczną równowagę S-nitrozotioili.

W tym kontekście zbadano wpływ wodnego ekstraktu standardowego pyłu miejskiego (SRM 1648a) na stabilność S-nitrosoalbuminy surowicy ludzkiej (HSA-NO). Zidentyfikowano wpływ poszczególnych składników PM odpowiedzialnych za rozkład HSA-NO ze szczególnym uwzględnieniem zachodzącego procesu redukcji jonów Cu²⁺. Ponadto w pracy przedstawiono wpływ istotnego biologicznie reduktora, kwasu askorbinowego, na efektywność procesu rozpadu wiązania S-NO.[3]

A.Wądołek dziękuje za dofinansowanie w ramach projektu InterDokMed numer POWR.03.02.00-00-I013/16.

Literatura:

1. D. Giustarini, A. Milzani, R. Colombo, I. Dalle-Donn, R. Rossi, *Clinica Chimica Acta*, 330, 85-98, 2003.
2. C. Zhang, T. D. Biggs, N. O. Devarie-Baez, S Shuang, C. Dong, M. Xian, *Chemical Communications*, 53, 11266-11277, 2017.
3. A. Wądołek, M. Oszejca, W. Pęczak, M. Brindell, G. Stochel, *Dalton Transactions*, 50, 9923-9933, 2021.

Wpływ polipirydylowych kompleksów Ru(II) na właściwości przeciwrzutowe w warunkach normoksji i hipoksji

Ewelina Janczy-Cempa¹, Ilona Gurgul¹, Olga Mazuryk¹, Małgorzata Brindell¹

¹ *Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, ewelina.janczy@doctoral.uj.edu.pl*

Głównym wyzwaniem w leczeniu nowotworów nie są guzy pierwotne, a ich zdolność do tworzenia przerzutów. Szacuje się, że guzy przerzutowe są odpowiedzialne za ponad 90% wszystkich zgonów spowodowanych chorobą nowotworową [1]. Jednym z kluczowych czynników mikrośrodowiskowych regulujących metastazę jest chroniczne niedotlenienie guza (hipoksja), które jest charakterystyczną cechą nowotworów złośliwych zwłaszcza w guzach wtórnych [2]. Obszary niedotlenienia w tkankach nowotworowych powstają na skutek ograniczonego dostarczania tlenu z powodu nieefektywnego tworzenia naczyń krwionośnych w szybko rosnących tkankach nowotworowych. Powstanie hipoksji w komórkach powoduje szereg zmian metabolicznych prowadzących między innymi do wzrostu niestabilności genetycznej i agresywności fenotypu komórek nowotworowych jak również aktywacji procesów metastatycznych. Pomimo coraz szerszego zrozumienia mechanizmu przerzutowania oraz wpływu hipoksji na aktywację metastazy, rozwój terapii przeciwrzutowych z uwzględnieniem poziomu tlenu w komórkach jest nadal niewystarczający. Od wielu lat wzrasta zainteresowanie zastosowaniem polipirydylowych kompleksów Ru(II) w terapii przeciwnowotworowej, jednak jedynie nieznaczna część badań rozważa je jako potencjalne inhibitory metastazy [3].

Aktywność biologiczna serii polipirydylowych kompleksów Ru(II) została zbadana pod kątem ich działania przeciwrzutowego ukierunkowanego na różne etapy metastazy. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem dwóch linii komórkowych raka piersi (MCF -7 oraz MDA-MB-231) oraz czerniaka (A2058 oraz A375) różniących się potencjałem inwazyjnym. Wykazano wyraźny wpływ kompleksów na wzmocnienie właściwości adhezyjnych komórek zarówno w środowisku tlenowym jak i beztlenowym. Badane związki wyraźnie hamowały odklejanie komórek nowotworowych od podłoża i jednocześnie uniemożliwiały ponowną adhezję. Ponadto kompleksy znacząco zmniejszały zdolność komórek do migracji, inwazji i transmigracji przez komórki śródbłonna co jest kluczowym aspektem podczas procesów przerzutowania. W celu wyjaśnienia zmian właściwości adhezyjnych określono poziom ekspresji integryn.

Wyniki przedstawionych badań wskazują, że omówione polipirydyłowe kompleksy Ru(II) poprzez jednoczesne oddziaływanie na wiele etapów procesu przerzutowania mają duży potencjał do zastosowania jako potencjalne związki przeciwrzutowe.

Literatura:

1. G. P. Gupta, J. Massagué, *Cell*, **127** (2006) 679–695.
2. P. Vaupel, A. Mayer, *Cancer Metastasis Rev.*, **26** (2007) 225-239.
3. I. Gurgul, O. Mazuryk, M. Łomzik, P.C. Gros, D. Rutkowska-Zbik, M. Brindell, *Metallomics*, **12** (2020) 784–793

Podziękowania:

Praca powstała dzięki realizacji projektu o nr 2019/33/B/NZ7/02980 finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki.

Nowe pary jonowe Ru(II)/Ru(III) typu *mixed-valence*

Olga Impert,¹ **Anna Kozakiewicz**,² **Grzegorz Wrzeszcz**,² **Anna Katafias**,²
Rudi van Eldik² and **Andrew Ozarowski**³

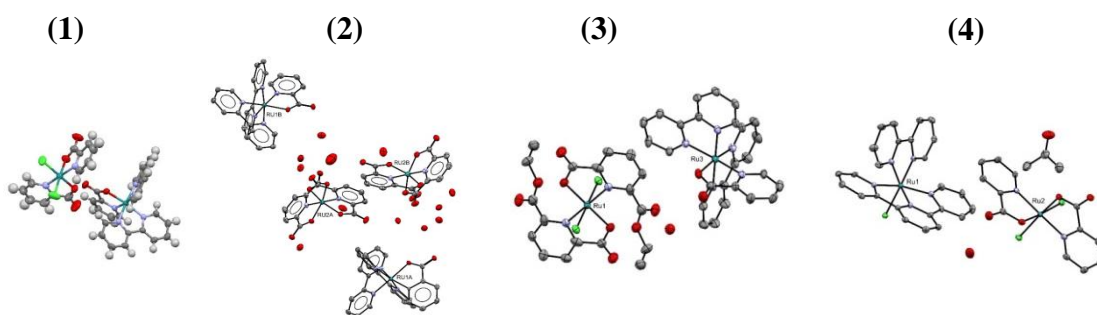
¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń,
 oimpert@umk.pl

² Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń,

³ National High Magnetic Field Laboratory, 1800 E. Paul Dirac Drive, Tallahassee, FL
 32310 USA

W ramach pracy zespołowej otrzymano 4 pary jonowe Ru(III)-Ru(II) typu *mixed-valence*, stanowiące nowość w chemii rutenu. Pierwsza z nich, o wzorze $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{pic})][\text{cis-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{pic})_2]$ (**1**), została w pełni scharakteryzowana w ciele stałym za pomocą następujących technik: SC-XRD, P-XRD, EPR, HF-EPR, magnetochemicznych, XED, SEM i IR, a także w roztworze z użyciem spektroskopii UV-Vis, ¹H NMR, oraz ESI-MS. Wyznaczony w temperaturze pokojowej moment magnetyczny (2,05 μ_B) i widmo EPR zamrożonego roztworu $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{pic})][\text{cis-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{pic})_2]$ okazały się typowe dla spinu $S = 1/2$. Co ciekawe, w widmie EPR stałego związku, zarejestrowanym w temperaturze pokojowej, oprócz sygnałów raczej typowych dla d^5 -elektronowych, niskospinowych kompleksów Ru(III), zaobserwowano dodatkowe sygnały. Stosując HF-EPR dla stałego związku w temperaturze pokojowej, wykazano, że sygnały te są one wynikiem rozszczepienia zerowego pola, co wydaje się wynikać z interakcji dwóch sąsiednich jonów Ru(III), skutkujących spinem $S = 1$. W ten sposób, zupełnie nieoczekiwanie, elektronowy rezonans paramagnetyczny wysokiej częstotliwości dostarczył dowodów na tworzenie dimerów Ru(III)-Ru(III) w kompleksie pary jonowej, co nie było opisane wcześniej w literaturze [1].

Zdobyte doświadczenie w syntezie tych nieznanych dotąd związków, zaowocowało otrzymaniem kolejnych par jonowych Ru(II)/Ru(III) typu *mixed-valence*. Są to: $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{pic})]^+[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{dipic})_2]^- \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{pic})]^+[\text{trans-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{dipicOEt})_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) i $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})(\text{terpy})\text{Cl}]^+[\text{cis-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{pic})_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (**4**).



Rysunek. Część asymetryczna związków (**1**) – (**4**).

Literatura:

1. O. Impert, A. Kozakiewicz, G. Wrzeszcz, A. Katafias, A. Bienko, R. van Eldik, A. Ozarowski, *Inorg. Chem.* 2020, 59, 12, 8609–8619.

Praca została sfinansowana ze środków NCN w ramach zadania badawczego
 MINIATURA 3 2019/03/X/ST4/01317

Sorpccja jonów cezu na hybrydowych nieorganiczno-biopolimerowych sorbentach heksacyjanożelazian(II) miedzi(II)/pektyna

Joanna Bok-Badura, Agata Jakóbbik-Kolon

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, ul. Bolesława Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice

Radioizotop cezu-137 ze względu na długi czas połowicznego rozpadu (30 lat) wysoką radioaktywność, duże podobieństwo do jonów sodu i potasu, dobrą rozpuszczalność oraz wysoką mobilność stanowi poważne zagrożenie dla organizmów żywych [1]. Dlatego, że może wbudowywać się w praktycznie wszystkie tkanki i powodować ich trwałe uszkodzenie uznawany jest jako wysoce kancerogeny [2].

Ponieważ radioaktywność nuklidów promieniotwórczych zmniejszona może być jedynie poprzez ich rozkład to celem przetwarzania ścieków i odpadów zawierających nuklidy promieniotwórcze jest zmniejszanie ich objętości lub zatrzymywanie nuklidów na stałych nośnikach, a następnie składowanie w sposób bezpieczny dla środowiska [1].

Adsorpcja jest metodą pozwalającą na zatrzymanie zanieczyszczenia na stałym nośniku i jest stosowana do usuwania jonów cezu [3–7]. W naszych badaniach zaproponowaliśmy usuwanie jonów cezu na hybrydowych nieorganiczno-biopolimerowych sorbentach heksacyjanożelazian(II) miedzi(II)/pektyna. Heksacyjanożelaziany metali przejściowych np. miedzi, wykazują duże powinowactwo do jonów cezu ale ze względu na formę w jakiej się je otrzymuje (drobne proszki) ich stosowanie jest utrudnione lub wręcz niemożliwe. Rozwiązaniem problemu jest immobilizacja substancji aktywnej w matrycy polimerowej np. pektynowej. Zaproponowane przez nas hybrydowe sorbenty heksacyjanożelazian(II) miedzi(II)/pektyna (1:1) mają kształt umożliwiający ich łatwe oddzielenie od roztworu oczyszczanego oraz wykazują bardzo dobre właściwości sorpcyjne w szerokim zakresie pH ($q_{\max}=93,9\pm 0,1$ mg/g przy pH=5).

Praca była finansowana przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) w ramach grantu PRELUDIUM nr 2017/27/N/ST8/02854

Literatura:

1. J. Wang, S. Zhuang, Rev. Environ. Sci. Bio/Technology, **18** (2019) 231.
2. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, toxicological profile for cesium, 2004.
3. A. Miura, Separations, **5** (2018) 22.
4. G. R. Chen, Y. R. Chang, X. Liu, T. Kawamoto, H. Tanaka, D. Parajuli, T. Kawasaki, Y. Kawatsu, T. Kobayashi, M. Chen, Y. Lo, Z. Lei, D. J. Lee, Sep. Purif. Technol. **172** (2017), 147.
5. K. M. Lee, T. Kawamoto, K. Minami, A. Takahashi, D. Parajuli, G. Kido, K. Yoshino, H. Tanaka, RSC Adv., **6** (2016) 16234.
6. M. Xia, X. Zheng, M. Du, Y. Wang, A. Ding, J. Dou, Chemosphere, **203** (2018) 271.
7. R. Yavari, Y. D. Huang, S. J. Ahmadi, J. Radioanal. Nucl. Chem., **287** (2011) 393.

Położenie podstawnika elektrodonorowego a właściwości lipofilowe nowych pochodnych sulfonamidowych

Małgorzata Gawrońska, Aleksandra Dąbrowska, Mariusz Makowski

*Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
malgorzata.gawronska@ug.edu.pl*

Sulfonamidy należą do jednych z najczęściej stosowanych leków przeciwbakteryjnych. Ich działanie bakteriostatyczne polega na inhibicji biosyntezy kwasu tetrahydrofoliowego niezbędnego do syntezy nukleozydów purynowych w komórkach bakteryjnych. Sulfonamidy znalazły zastosowanie nie tylko jako leki antybiotyczne, ale także jako leki przeciwpierwotniakowe, obniżające ciśnienie czy też przeciwzapalne.^[1,2] Obecnie wiele antybiotyków utraciło swoje terapeutyczne właściwości ze względu na ich nadużywanie. W następstwie tego ciągle poszukuje się nowych, skutecznych i bezpiecznych antybiotyków, co ma kluczowe znaczenie w opanowaniu rosnącego zagrożenia związanego z lekoopornością bakterii. Poszukiwanie nowych antybiotyków można prowadzić wieloma różnorodnymi metodami. Jedną z metod jest modyfikacja dostępnych na rynku leków antybiotycznych. Jest to korzystne podejście, które oszczędza czas i koszty w porównaniu z projektowaniem zupełnie nowych leków.

Do badań zostały wybrane 4 pochodne sulfonamidów różniące się rodzajem podstawnika donorowego (*metoksy*; *hydroksy*) oraz jego położeniem w pierścieniu aromatycznym (*orto*, *meta*). Pochodne te zostały zsyntezowane, oczyszczone i scharakteryzowane przy wykorzystaniu szeregu metod badawczych tj. spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), spektroskopii w podczerwieni (IR), spektroskopii mas (MS) oraz analizy elementarnej. Przedyskutowano również wpływ położenia oraz rodzaju tych podstawników na ich właściwości hydrofilowe i lipofilowe. W dalszym etapie zostanie przeprowadzona dalsza charakterystyka otrzymanych związków w kierunku właściwości kompleksotwórczych z wybranymi jonami metali bloku *d* oraz cytotoksyczności.

Literatura:

1. K. Chibale, H. Haupt, H. Kendrick, V. Yardley, A. Saravanamuthu, A. H. Fair- lamb, S. L. Croft, Antiprotozoal and cytotoxicity evaluation of sul- fonamide and urea analogues of quinacrine, *Bioorg. & Med. Chem. Lett.*, 2001, 11, 2655.
2. Y. Kanda, Y. Kawanishi, K. Oda, T. Sakata, S. Mihara, K. Asakura, T. Kanemasa, M. Ninomiya, M. Fujimoto, T. Kanoike, Synthesis and structure-activity relationships of potent and orally active sulfonamide ETB selective antagonists. *Bioorg. & Med. Chem.* 2001, 9, 897.

Podziękowania:

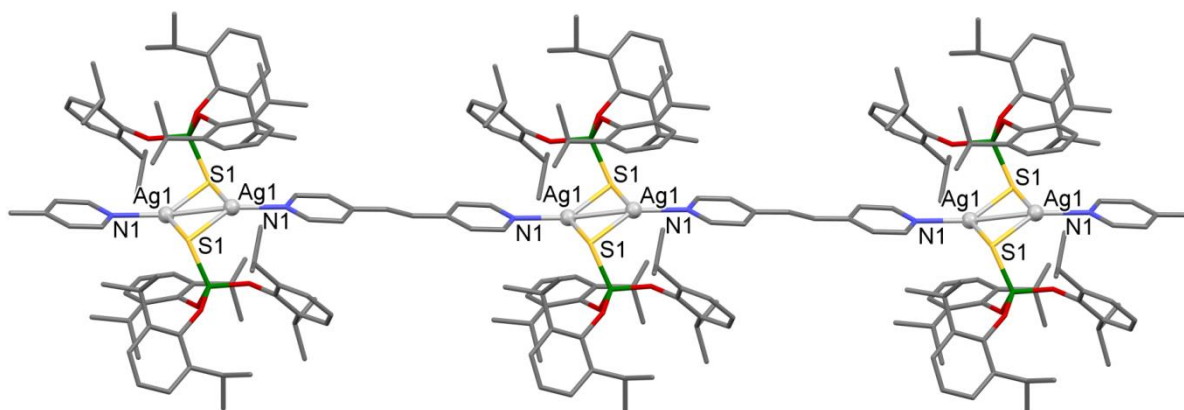
Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu OPUS nr UMO-2019/33/B/ST4/00031.

Wielordzeniowe związki kompleksowe srebra(I) z 1,2-bis(4-pirydylo)etylenem oraz tris(2,6-diizopropylfenoksy)silanotiolanem

Anna Ciborska¹, Anna Dołęga¹

¹ Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, e-mail anndoleg@pg.edu.pl

Kompleksy metali z ligandami silanotiolanowymi są rozważane jako potencjalne prekursorzy klastrów metalosiarczkowych lub nanocząstek siarczków metali [np. 1-3]. Związki z wiązaniami krzem-siarka są podatne na hydrolizę i tylko obudowanie objętościowymi, hydrofobowymi grupami chroni wiązanie Si-S przed nukleofilowym atakiem cząsteczek wody – związki te mogą przetrwać tylko w atmosferze gazu ochronnego. Kilka lat temu opracowaliśmy metodę syntezy cyklicznych „mikroklastrów” srebra z ligandem tris(2,6-diizopropylfenoksy)silanotiolanowym [4]. Jeden z nich, obojętny trójrdzeniowy kompleks srebra(I) o wzorze $Ag_3(SR)_3$, gdzie $R = Si(O-2,6-iPr-C_6H_5)_3$, bardzo łatwo reaguje z różnymi pochodnymi pirydyny z utworzeniem jedno- i wielordzeniowych związków kompleksowych. Głównym motywem strukturalnym powtarzającym się w otrzymywanych związkach koordynacyjnych jest cykliczny układ Ag_2S_2 . W niniejszym komunikacie opisujemy strukturę wielordzeniowych układów powstających w reakcji $Ag_3(SR)_3$ z 1,2-bis(4-pirydylo)etylenem, **bpe**. Jeden z nich to „typowy” dla tej grupy związków polimer koordynacyjny zawierający ugrupowania Ag_2S_2 połączone **bpe** (Rys. 1). Jak wykazują badania wstępne, polimery koordynacyjne srebra(I) zbudowane z ugrupowań Ag_2S_2 zmostkowanych ligandami zawierającymi sprzężony układ wiązań podwójnych wykazują luminescencję w świetle widzialnym, zaś barwa emitowanego światła zależy od użytego łącznika.



Rys. 1 Polimer koordynacyjny $\{Ag_2[SSi(O-2,6-iPr-C_6H_5)_3]_2(\mathbf{bpe})\}_\infty$

Literatura:

1. A. Pladzyk, D. Kowalkowska-Zedler, A. Ciborska, A. Schnepf, A. Dołęga, *Coord. Chem. Rev.*, **437** (2021) 213761.
2. A.M. Polgar, A. Zhang, F. Mack, F. Weigend, S. Lebedkin, M.J. Stillman, J.F. Corrigan, *Inorg. Chem.*, **58** (2019) 3338.
3. J. Guschlbauer, T. Vollgraff, X. Xie, F. Weigend, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, **59** (2020) 17565.
4. A. Ciborska, Z. Hnatejko, K. Kazimierzczuk, A. Mielcarek, A. Wiśniewska, A. Dołęga, *Dalton Trans.* **46** (2017) 11097.

Cyklodekstryny jako układy templatujące supramolekularne ułożenie magnetycznych centrów co(ii) – supramolekularne układy magnetyczne templatowane cyklodekstrynami

Arkadiusz Kornowicz¹, Michał Terlecki², Daniel Prochowicz¹, Jan van Leusen³, Paul Kögerler³, Iwona Justyniak¹, i Janusz Lewiński^{1,2}

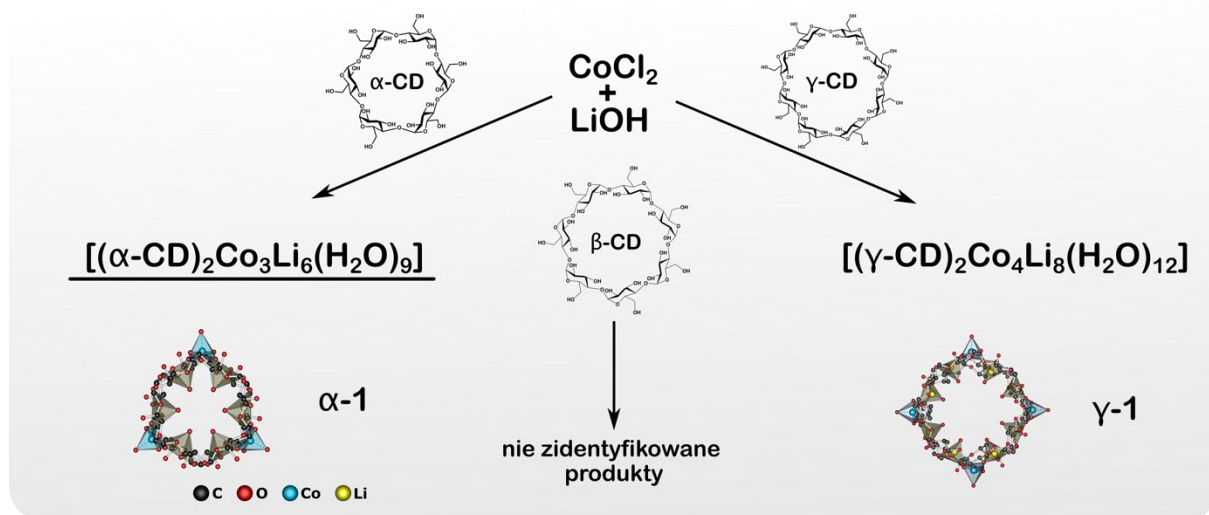
¹ Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

² Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

³ Institute of Inorganic Chemistry, RWTH Aachen University, Landoltweg 1, D-52074 Aachen

*akornowicz@ichf.edu.pl

Cyklodekstryny (CD) odgrywają szczególną rolę w chemii układów makrocyklicznych ze względu na ich biogodność i specyficzne właściwości do tworzenia kompleksów okluzyjnych gość-gospodarz. CD są to cykliczne oligosacharydy zbudowane z jednostek glukopiranozowych połączonych wiązaniami α -1,4-glikozydowymi. Stosunkowo nową jakością w chemii CD stanowią ich kompleksy z metalami[1]. Tego typu układy wykazują szereg odmiennych cech w stosunku do wolnych cyklodekstryn, m. in. posiadają inny kształt i wielkość wnęki, wykazują większą stabilność, a także umożliwiają wykorzystanie właściwości obecnych w nich centrów metalicznych. Opisane przykłady dobrze zdefiniowanych strukturalnie kompleksów metali z CD są bardzo nieliczne, niemniej pokazują one szerokie spektrum ich potencjalnych zastosowań tj. magazynowania gazów (MOF)[2], stabilizowania nanocząstek Au i Ag[3], czy wykorzystania ich jako materiałów magnetycznych typu Single Molecular Magnet (SMM)[4]. Dotychczas znany jest tylko jeden heterometaliczny sodowo-wanadowy kompleks β -CD wykazujący właściwości SMM[4]. Tematem prezentacji będzie synteza nowych heterometalicznych kompleksów kobaltowo-litowych z α - i γ -CD oraz omówienie ich struktury i właściwości magnetycznych.



Literatura:

1. R. Fuchs, N. Habermann, P. Klufers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 852.
2. R. Smaldone, R. S. Forgan, H. Furukawa, J. J. Gassensmith, A. M. Z. Slawin, O. M. Yaghi, and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, 49, 8630.
3. Y. Wei, S. Han, D. Walker, P. E. Fuller, B. Grzybowski, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, 51, 7435.
4. N. Hoshino, M. Nakano, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15100.

Profil redoks pochodnych sulfonamidowych i ich połączeń z jonami rutenu(III)

Sandra Ramotowska, Paulina Spisz, Agnieszka Chylewska, Aleksandra Dąbrowska, Mariusz Makowski

*Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk,
sandra.ramotowska@ug.edu.pl*

Amidy kwasu sulfanilowego i jego pochodne (sulfonamidy) znalazły zastosowanie w medycynie m.in. jako środki bakteriostatyczne i odkażające. Charakteryzuje je szerokie spektrum działania, zarówno w stosunku do bakterii Gram-dodatnich jak i Gram-ujemnych, które opiera się na hamowaniu biosyntezy tetrahydrofolianu. Oprócz tego sulfonamidy są stosowane również jako związki przeciwwzapalne, przeciwgrzybicze, przeciwwirusowe, czy też przeciwnowotworowe [1,2].

Ze względu na coraz mniejszą skuteczność powszechnie stosowanych preparatów farmaceutycznych, trwają ciągle poszukiwania nowych, tanich i skuteczniejszych związków. Jednym z takich kierunków jest poszukiwanie kombinacji farmaceutyków z jonami metali. Takie połączenia, w porównaniu do wolnych ligandów charakteryzują się często silniejszymi właściwościami farmakologicznymi oraz umożliwiają zmniejszenie dawki leku. Liczne badania wykazują, że związki zawierające jony rutenu(III) posiadają wysoką aktywność przeciwnowotworową przy jednoczesnym zachowaniu niskiej szkodliwości dla organizmu. O ile bowiem związki rutenu (III) są względnie obojętne w stosunku do zdrowych komórek, to w silnie redukującym środowisku panującym w komórkach nowotworowych ulegają redukcji do aktywnych form rutenu(II). Mechanizm działania związków biologicznie czynnych może być więc związany z ich aktywnością redoks [3-5]. Wciąż poszukuje się wiarygodnych i dokładnych korelacji pomiędzy właściwościami elektrochemicznymi, a aktywnością biologiczną tak zmodyfikowanych farmaceutyków. Charakterystyka procesów redoks dostarcza bowiem cennych informacji na temat zachowania badanych związków. W ramach przedstawionych wyników badań dokonano charakterystyki elektrochemicznej wybranych pochodnych sulfonamidowych o zastosowaniu farmaceutycznym oraz ich nie badanych dotąd połączeń koordynacyjnych z jonami Ru(III).

Literatura:

1. S. Mondal, S. Malakar, Tetrahedron, **76**, (2020) 131662
2. S. Apaydin, M. Török, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, **29**, (2019) 2042-2050
3. U. Śliwińska-Hill, J. Celmer, Journal of Oncology, **65**, (2015) 517-528
4. E. S. Antonarakis, A. Emadi, Cancer Chemother Pharmacol, **66**, (2010) 1-9
5. S. Pérez-Silanes, E. Moreno-Viguri, Revista Virtual de Química, **5**, (2013) 1101-1119

Podziękowania:

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu OPUS nr UMO-2019/33/B/ST4/00031 oraz BMN 539-T120-B905-21

Leki zawierające jony rutenu w kontekście wspomaganie terapii przeciwnowotworowej

Paulina Spisz, Sandra Ramotowska, Agnieszka Chylewska, Aleksandra Dąbrowska, Mariusz Makowski

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

paulina.spisz@ug.edu.pl

Metaloleki są to związki, które w swojej strukturze zawierają jon metalu oraz ligand. Takie koordynacyjne połączenia charakteryzują się unikatowymi właściwościami, łączącymi w sobie zarówno aktywność ligandów jak i kationu metalu, np. posiadają zdolność do zmiany stopnia utlenienia jonu centralnego w warunkach fizjologicznych. Co więcej, związki te mają bardzo szerokie zastosowanie, a to spowodowane jest możliwością koordynacji z różnego typu ligandami. Znajdują one zastosowanie w diagnostyce oraz jako leki przeciwnowotworowe, przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, przeciwzapalne i adiuwanty w immunoterapii. W przypadku metaloleków ich potencjał terapeutyczny modulowany jest przez odpowiedni dobór zarówno jonu metalu jak i liganda. Bardzo dobrym zestawieniem wydaje się być koordynacyjne połączenie jonów Ru(III) z pochodnymi sulfonamidowymi, syntetycznymi antybiotykami, analogami kwasu *p*-aminobenzoowego (PABA). Sulfonamidy są m.in. inhibitorami enzymu syntazy dihydropterynianowej (DHPS), odpowiedzialnego za biosyntezę kwasu tetrahydrofoliowego. Związki Ru(III) mogą być redukowane do ich aktywnych analogów Ru(II) w warunkach niedotlenienia, które charakterystyczne jest dla komórek nowotworowych tworzących guzy lite. Cecha ta nadaje im pewnego rodzaju selektywność w sposobie działania. Leki, zawierające jako substancję czynną połączenie Ru(III) z pochodnymi sulfonamidowymi, znajdują zastosowanie nie tylko jako środki przeciwdrobnoustrojowe, ale również przeciwnowotworowe czy antyutleniacze. [1-4]

W prezentowanych badaniach przedstawione zostały wyniki mające na celu określenie aktywności cytotoksycznej koordynacyjnych połączeń Ru(III) z dwiema pochodnymi sulfonamidowymi: sulfamerazyną (SMZ) i sulfatiazolem (STZ). Przeprowadzono test WST-1 względem komórek zdrowych jak i tych zmienionych nowotworowo. Otrzymane wyniki, wskazują iż traktowanie komórek związkami Ru(III) powoduje większe obniżenie żywotności komórek w porównaniu do wolnych ligandów. Efekt ten jest najbardziej widoczny dla ludzkich komórek nowotworu piersi z linii MCF-7.

Literatura:

1. Sánchez-Osuna, Miquel, et al. *Frontiers in microbiology*, **2019**, 9: 3332.
2. Sumrra, Sajjad H., et al. *Applied Organometallic Chemistry*, **2020**, 34.7: e5623.
3. Anthony, Elizabeth J., et al. *Chemical science*, **2020**, 11.48: 12888-12917.
4. Kenny, Reece G., et al. *Chemical reviews*, **2019**, 119.2: 1058-1137.

Podziękowania:

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu OPUS nr UMO-2019/33/B/ST4/00031

Aktywność przeciwnowotworowa nowych kompleksów irydu(III) zawierających fosfinowe pochodne fluorochinolonów zamkniętych w polimerowych micelach.

Sandra Kozieł¹, Agnieszka Skórska-Stania², Barbara Pucelik³, Victor Sebastiane⁴, Alina Bieńko¹, Grażyna Stochel², Agnieszka Kyzioł², and Urszula K. Komarnicka¹

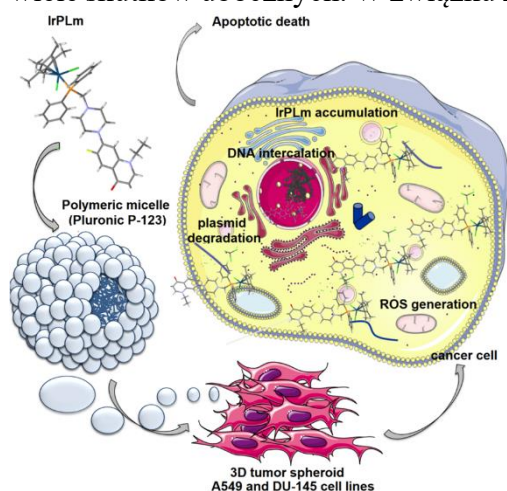
¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, sandra.koziel@chem.uni.wroc.pl,

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

³ Małopolskie Centrum Biotechnologii, ul. Gronostajowa 7A, 30-387 Kraków

⁴ Networking Research Center on Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine, CIBER-BBN, 28-029 Madryd, Hiszpania

Choroby nowotworowe są w ostatnich dekadach jednym z największych problemów ludzkości. Współcześnie stosowane leki antynowotworowe są mało selektywnie i wywołują wiele skutków ubocznych. W związku z tym trwają badania nad nowymi strategiami, mającymi na celu pozbycie się tych komplikacji, polegające na opracowaniu skuteczniejszych i mniej toksycznych leków [1-3].



Zsyntetyzowano cztery kompleksy irydu(III) z aminometylofosfinowymi pochodnymi fluorochinolonów (ciprofloksacyną, sparfloksacyną, lomefloksacyną i norfloksacyną). Otrzymane związki koordynacyjne scharakteryzowano z wykorzystaniem wybranych metod spektroskopowych (spektroskopii absorpcyjnej i fluorescencyjnej, NMR), spektrometrii ESI-MS oraz technik elektrochemicznych. Struktury otrzymanych kompleksów rozwiązano metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej.

Dodatkowo, aby przezwyciężyć niską rozpuszczalność i zminimalizować poważne ogólnoustrojowe skutki uboczne, dokonano ich enkapsulacji w micelach polimerowych, zbudowanych z kopolimeru Pluronic P-123. Uzyskane nanoformulacje umożliwiły skuteczną akumulację leku w ludzkim gruczolakoraku płuca i ludzkim raku prostaty co wykazano za pomocą mikroskopii konfokalnej i analizy ICP-MS. Badane kompleksy wykazywały obiecującą cytotoksyczność *in vitro* z wartościami IC₅₀ istotnie niższymi niż lek referencyjny – cisplatyna. Ponadto, spektroskopia fluorescencyjna (miareczkowanie CT-DNA, barwienie komórek *in vitro*) wraz z analizą fragmentacji DNA (plazmid pBR322) dostarczyły dowodów na multimodalne oddziaływanie związków irydu z DNA. Oprócz tego, kompleksy były w stanie generować wysokie stężenie reaktywnych form tlenu w wyniku procesów red-ox, potwierdzonych spektroskopią fluorescencyjną i voltamperometrią cykliczną. Potencjał terapeutyczny zsyntetyzowanych związków przeprowadzono również na guzach rosnących w trójwymiarowej konformacji (3D) tzw. sferoidów.

Praca finansowana przez NCN (grant 2016/23/D/ST5/00269 i grant 2020/37/N/ST4/02698)

Literatura:

1. R. G. Abbott, S. Forrest, K. J. Pienta, *Artif Life*, 2006, 12, 617
2. M. A. Fuertes, C. Alonso, J. M. Pérez, *Chem. Rev.*, 2003, 103, 645
3. C. A. Rabik, M. E. Dolan, *Cancer Treat. Rev.*, 2007, 33, 9 – 23

Cykliczne analogi deferoksaminy E – biomimetyki sideroforów w leczeniu i diagnostyce infekcji.

Andrzej Mular¹, Elzbieta Gumienna-Kontecka¹, Henryk Kozłowski^{1,2}, Joachim Pfister³, Isabella Hubmann³, Matthias Misslinger⁴, Clemens Decristoforo³, Hubertus Haas⁴

¹ Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, andrzej.mular@chem.uni.wroc.pl

² Wydział Nauk o Zdrowiu Uniwersytetu Opolskiego, ul. Katowicka 68, 45-060 Opole,

³ Department of Nuclear Medicine, Medical University Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Austria

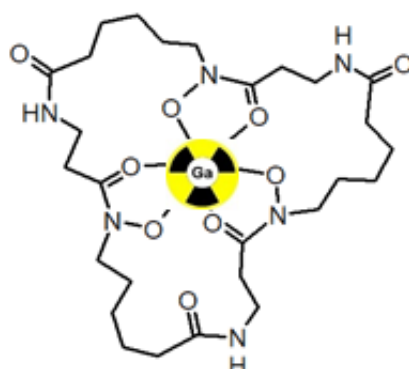
⁴ Institute of Molecular Biology, Medical University Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Austria

Rosnąca liczba szczepów bakterii i grzybów niewrażliwych na antybiotyki stanowi coraz poważniejsze zagrożenie dla zdrowia publicznego. Z tego powodu bardzo intensywnie poszukuje się nowych, wysoce specyficznych i efektywnych farmaceutyków, które nie wywołają oporności wśród mikroorganizmów. W tym celu należy wykorzystać różnice w metabolizmie ludzi i patogenów. Idealnym celem dla specyficznych i precyzyjnych farmaceutyków okazuje się system transportu jonów metali przejściowych [1,2].

Bakterie i grzyby wykształciły całkowicie odrębny mechanizm pozyskiwania jonów metali. Wykorzystują do tego metalofory – niskocząsteczkowe czynniki chelatujące używane do utrzymania optymalnego stężenia niezbędnych jonów metali. Związki te są uważane za czynniki wirulencji wielu groźnych patogenów i stanowią obiekt naszych badań. Koncentrujemy się nie tylko na naturalnych związkach produkowanych przez drobnoustroje, ale także poprzez modyfikacje struktury metaloforów staramy się wpłynąć na ich właściwości [3,4].

Zaprojektowaliśmy 6 analogów naturalnego cyklicznego metaloforu – deferoksaminy E. Określiliśmy ich właściwości koordynacyjne, przeprowadziliśmy badania *in vivo* i *in vitro* z wykorzystaniem radioaktywnego izotopu ⁶⁸Ga, które dostarczyły cennych informacji o mechanizmach rozpoznawania metaloforów przez różne szczepy bakterii i grzybów.

Jesteśmy wdzięczni za finansowanie Narodowemu Centrum Nauki w ramach projektów: NCN, UMO-2015/19/B/ST5/00413 i UMO-2017/26/A/ST5/00363, a także COST CA18202, NECTAR – Network for Equilibria and Chemical Thermodynamics Advanced Research.



Literatura:

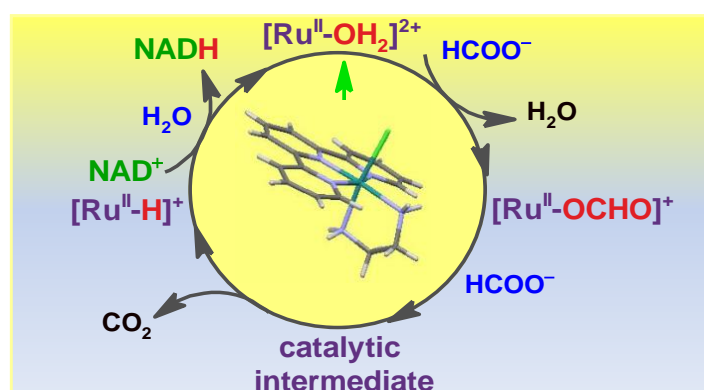
1. K. Bush *et al.*, Nat Rev Microbiol **9** (2011) 894
2. B. R. Wilson *et al.*, Trends Mol. Med **22** 12 (2016) 1077
3. Gumienna-Kontecka *et al.*, Coord. Chem. Rev. **327-328** (2016) 84
4. Decristoforo *et al.*, J. Fungi **6** (2020) 73

[Ru^{II}(terpy)(en)(H₂O)]²⁺ jako katalizator reakcji przeniesienia jonu wodorkowego na NAD⁺ w obecności mrówczanu

Marta Chrzanowska¹, Anna Katafias¹, Rudi van Eldik¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, mrta911@gmail.com

Zastosowanie metaloorganicznych arenowych kompleksów Ru(II) odniosło sukces w modulowaniu komórkowych procesów redoks, poprzez ich interakcję z molekułami będącymi źródłem jonu wodorkowego, takimi jak mrówczan, w celu kontrolowania stosunku NAD⁺/NADH. Jak wykazaliśmy, podobny efekt można osiągnąć stosując polipirydylowy kompleks Ru(II), niezawierający wiązania Ru-C. Przeprowadzone badania potwierdziły, że kompleks [Ru(terpy)(en)(H₂O/EtOH)]⁺²⁺ (gdzie terpy = 2,2':6'2''-terpirydyna, en = etylenodiamina, EtOH = alkohol etylowy) w roztworze wodno-etanolowym (1:9 v/v) jest zdolny do katalizowania redukcji koenzymu NAD⁺ do NADH w obecności mrówczanu. W tym przypadku terpy, zamiast liganda arenowego odpowiada za labilizację kompleksu i szybszą substytucję skoordynowanej molekuly rozpuszczalnika. Pierwszym etapem zaproponowanego cyklu katalitycznego (rysunek 1) jest szybka reakcja anacji kompleksu [Ru(terpy)(en)(H₂O/EtOH)]⁺²⁺ przez mrówczan. Po niej następuje proces dekarboksylacji utworzonego kompleksu mrówczanowego z wytworzeniem kompleksu wodorkowego [Ru(terpy)(en)(H)]⁺. Dekarboksylacja jest etapem limitującym szybkość całego procesu. Cały cykl katalityczny zamyka szybki etap przeniesienia jonu wodorkowego na NAD⁺, prowadzący do wytworzenia NADH i odtworzenia wyjściowego kompleksu z molekułą rozpuszczalnika w wewnętrznej sferze koordynacyjnej.



Rysunek 1. Proponowany cykl katalityczny redukcji NAD⁺ do NADH w obecności mrówczanu i kompleksu [Ru^{II}(terpy)(en)(H₂O/EtOH)]⁺²⁺

Literatura:

1. M. Chrzanowska, A. Katafias, O. Impert, A. Kozakiewicz, A. Surdykowski, P. Brzozowska, A. Franke, A. Zahl, R. Puchta, R. van Eldik, *Dalton Trans.*, **46** (2017), 10264-10280.
2. M. Chrzanowska, A. Katafias, R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, **59** (2020), 14944-14953.

Thin Film Mixed Matrix Hollow Fiber Membrane Fabricated by Incorporation of Amine Functionalized Metal-Organic Framework for CO₂/N₂ separation

Guoqiang Li¹, Wojciech Kujawski^{1,2}, Katarzyna Knozowska¹, and Joanna Kujawa¹

¹*Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Toruń, Gagarina 7, 87-100 Toruń,*

²*Moscow Engineering Physics Institute, National Research Nuclear University MEPhI, Kashira Hwy 31, 115409 Moscow,*

Membrane separation technology can be used to capture carbon dioxide from flue gas. In this work, thin film mixed matrix hollow fiber membranes were fabricated by incorporating amine functionalized UiO-66 nanoparticles into the Pebax[®] 2533 thin selective layer on the polypropylene (PP) hollow fiber supports *via* dip-coating process.

The attenuated total reflection-Fourier transform infrared (ATR-FTIR), scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) mapping analysis, and thermal analysis (TGA-DTA) were used to characterize the synthesized UiO-66-NH₂ nanoparticles. The morphology, surface chemistry, and the gas separation performance of the fabricated Pebax[®] 2533-UiO-66-NH₂/PP mixed matrix thin film hollow fiber membranes were characterized by using SEM, ATR-FTIR, and gas permeance measurements, respectively.

It was found that the surface morphology of the prepared membranes was influenced by the incorporation of UiO-66-NH₂ nanoparticles. The CO₂ permeance increased along with an increase of UiO-66-NH₂ nanoparticles content in the prepared membranes, while the CO₂/N₂ ideal gas selectivity firstly increased then decreased due to the aggregation of UiO-66-NH₂ nanoparticles. The Pebax[®] 2533-UiO-66-NH₂/PP thin film mixed matrix hollow fiber membranes containing 10 wt% UiO-66-NH₂ nanoparticles exhibited the CO₂ permeance of 26 GPU and CO₂/N₂ selectivity of 37.

Ocena zdolności redukcji jonów Fe³⁺ przez wybraną grupę naturalnych monoterpenu – metoda FRAP

Karolina Wojtunik-Kulesza¹, Kamila Kasprzak-Drozd¹, Jakub Soja², Anna Oniszcuk¹,

¹ Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, ul. W. Chodźki 4A, 20-093 Lublin, e-mail: karolina.wojtunik@umlub.pl

² Katedra Techniki Ciepłej i Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Głęboka 31, 20-612 Lublin

W ostatnim czasie jony metali przejściowych stały się obiektem zainteresowania wielu badaczy. Oprócz przemysłu chemicznego, niezwykle ważną rolę odgrywają w przemyśle farmaceutycznym, co związane jest z ich pozytywnym, ale też negatywnym wpływem na nasz organizm. Spośród wielu metali przejściowych, niezwykle ważną rolę pełnią jony Fe²⁺/Fe³⁺, których prawidłowy poziom w organizmie zapewnia nam optymalne funkcjonowanie. Niestety doniesienia naukowe potwierdzają daleko idące negatywne skutki nieprawidłowego poziomu wspomnianych jonów w organizmie, co skutkuje nasileniem procesów oksydacyjnych prowadzących do uszkodzeń komórek, konsekwencją czego są zmiany nowotworowe czy neurodegeneracyjne. Udowodniono, iż Fe(III) przyczynia się do agregacji białka tau prowadząc do odkładania w mózgu płytek starczych. Jednym z proponowanych rozwiązań problemu jest stosowanie naturalnych substancji wykazujących zdolność redukcji wspomnianych jonów [1].

Przedmiotem przedstawionych badań jest grupa 15. naturalnych monoterpenu będących wtórnymi metabolitami roślinnymi, wykazującymi właściwości antyoksydacyjne. Celem badań było określenie zdolności monoterpenu do redukcji jonów Fe³⁺ z jednoczesną optymalizacją kolorymetrycznej metody FRAP (ang. *ferric reducing antioxidant power*). Otrzymane wyniki badań przedstawiono w postaci jednostek FRAP [Fe²⁺ µg/mL] oraz w odniesieniu do substancji wzorcowych: troloksu i kwasu galusowego.

Otrzymane wyniki badań wykazały zdolność monoterpenu do redukcji jonów Fe³⁺. Najwyższą aktywność wykazały γ -terpinen, α -terpinen, α -felandren oraz karwon. Optymalizacja metody FRAP bazująca na zwiększeniu rozpuszczalności lipofilowych monoterpenu poprzez dodanie surfaktantu Tween 20, spowodowała zwiększenie aktywności wspomnianych związków w stosunku do aktywności otrzymanej po zastosowaniu oryginalnej metodyki [2].

Zdolność redukcji jonów Fe³⁺ przez wspomnianą grupę monoterpenu pozwala stwierdzić, iż substancje te, obecne w powszechnie wykorzystywanych ziołach (m.in. szalwia, mięta, melisa) mogą mieć pozytywny wpływ na utrzymanie odpowiedniego poziomu jonów żelaza w organizmie.

Literatura:

- [1] K. Wojtunik-Kulesza, A. Oniszcuk, M. Waksmundzka-Hajnos, An attempt to elucidate the role of iron and zinc ions in development of Alzheimer's and Parkinson's diseases, *Biomedicine & Pharmacotherapy* **111**, 2019, 1277–1289
- [2] K. Wojtunik-Kulesza, Approach to optimization of FRAP methodology for studies based on selected monoterpenes, *Molecules* **25**, 2020, 5267

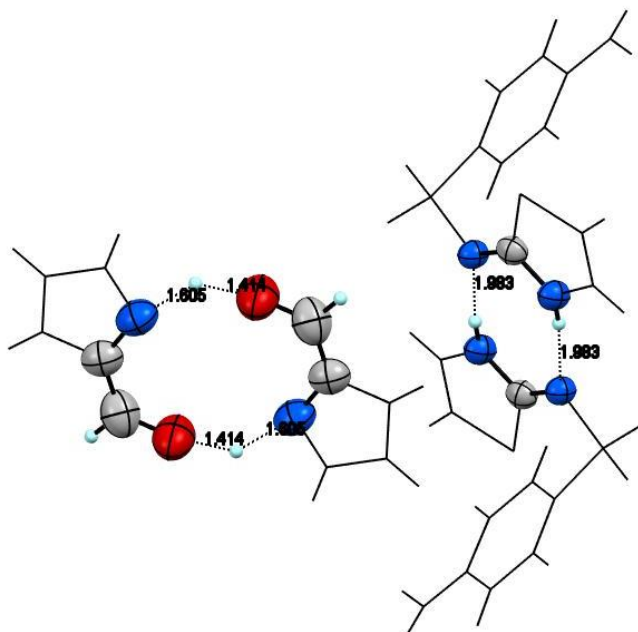
Tautomeria prototropowa w pochodnych sulfonamidu w stanie stałym

Aleksandra Dąbrowska¹, Michał Wera¹,
Paulina Mech-Warda¹, Agnieszka Chylewska¹, Mariusz Makowski¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk,
e-mail: aleksandra.dabrowska@ug.edu.pl

Wiele ważnych substancji biologicznie czynnych to związki pierścieniowe zawierające w cząsteczce jeden lub więcej heteroatomów (tlen, azot, siarka). Jednym z czynników odpowiedzialnym za ich aktywność jest położenie równowagi tautomerycznej istniejącej w danych warunkach.

Rentgenostrukturalna analiza krystalograficzna wykazała, że w przypadku prezentowanych zsyntezowanych zasad Schiffa zawierających w strukturze pochodną sulfonamidu występuje tautomeria w stanie stałym. Złożony układ różnych form enolowych, keto- i obojnaczych występujących w równowadze zależy od sił upakowania atomów w kryształ. Co ciekawe, w strukturze otrzymanych kokryształów (**Rysunek 1**) nie stwierdzono udziału rozpuszczalnika, a jedynie oba reagenty. Dodatkowo w jednej z prezentowanych struktur, układ stabilizowany jest obecnością dwóch par „*homo-dimerów*”, utworzonych przez tożsame cząsteczki. Wyniki krystalograficzne zostały wsparte metodami *in silico*.



Rysunek 1. Struktura kokryształu sulfatiazolo-2-karboksypirolu

Podziękowania:

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki OPUS nr UMO-2019/33/B/ST4/00031.

Czy układ jon Cu(II)-fragment białka Prs1 może być zaangażowany w inicjację procesów rodnikotwórczych prowadzących do choroby Alzheimera?

Monika Katarzyna Lesiów¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, monika.lesiow@chem.uni.wroc.pl

Choroba Alzheimera (AD) jest jedną z najczęstszych chorób neurodegeneracyjnych, której etiologia nie została jeszcze w pełni poznana [1]. Dotychczas nie wynaleziono leku, który odwróciłby zmiany w mózgu wywołane tą chorobą lub całkowicie zahamowałby rozwój AD [2, 3]. Ważne, więc jest poznanie nowych mechanizmów molekularnych tej choroby.

Białko Presenilina 1 (Prs1) znajdujące się w mózgu może odgrywać kluczową rolę w rozwoju choroby Alzheimera. Może ono brać udział w koordynacji jonów metali przejściowych takich jak jony Cu(II), które są wysoce rozpowszechnione w mózgu [4]. Ponadto, białko Prs1 odpowiada za transport jonów Cu(II) oraz ich homeostazę [5]. Wysoce prawdopodobne jest więc, że białko Prs1 wiąże jony Cu(II) w mózgu i w obecności endogennych reduktorów i utleniaczy uczestniczy w powstawaniu rodnika hydroksylowego ($\cdot\text{OH}$) przyczyniając się do zainicjowania AD [6].

Proces koordynacji jonów Cu(II) do ligandów Ac-H¹WKGPLR-NH₂ (**L1**) i Ac-RDSH⁴LGPH⁸RST-NH₂ (**L2**) stanowiących fragmenty białka Prs1 i zawierających różną liczbę reszt histydylowych w swoich sekwencjach zbadano za pomocą miareczkowania potencjometrycznego, metod spektroskopowych (UV-Vis, CD, EPR) oraz techniki MS. Oba ligandy zdolne są do tworzenia monojądrowych kompleksów Cu(II) w roztworze wodnym. Ponadto, peptyd **L2** po związaniu jonów metalu (w stosunku molowym M:L 2:1) tworzy kompleksy dijądrowe. Dla układu Cu(II)-Ac-HWKGPLR-NH₂ (**CuL1**) w pH 7,2 (wewnątrzkomórkowe pH mózgu) obserwuje się obecność formy CuH₁L z modelem koordynacji 3N {N_{im}, 2N⁻} oraz kompleksu CuH₂L z miejscami wiązania 4N {N_{im}, 3N⁻}. W przypadku kompleksu Cu(II)-Ac-RDSHLGPHRST-NH₂ (**CuL2**) w pH 7,2 dominuje forma CuH₂L z zestawem donorów 4N {2N_{im}, 2N⁻}. Dodatkowo, stosując spektroskopię CD potwierdzono, że ligand **L2** zmienia swoją strukturę drugorzędową po związaniu jonu Cu(II).

Zbadano zdolność nieskompleksowanych jonów Cu(II), ligandów i ich kompleksów w obecności H₂O₂ lub Asc do tworzenia reaktywnych form tlenu (RFT). W celu wykrycia wolnych rodników wykorzystano: *i*) spektroskopię UV-Vis (z *N,N*-dimetylo-*p*-nitrozoaniliną i błękitem nitrotetrazoliowym jako wygaszaczami odpowiednio rodnika $\cdot\text{OH}$ i O₂⁻); *ii*) spektroskopię fluorescencyjną (z kwasem tereftalowym jako detektorem $\cdot\text{OH}$) oraz *iii*) elektroforezę żelową z dysmutazą ponadtlenkową, dimetylosulfotlenkiem i azydkiem sodu jako zmiataczami odpowiednio O₂⁻, $\cdot\text{OH}$ i ¹O₂. Wykazano, że kompleksy wytwarzają najwyższy poziom RFT, które zaangażowane są w procesy degradacji plazmidowego DNA.

Literatura:

1.S. Manoharan, G. J. Guillemin, R. S. Abiramasundari, M. M. Essa, M. Akbar, M. D. Akbar, Oxid. Med. Cell. Longevity, **2016** (2016) 1; 2.K. P. Kepp, Chem. Rev., **112** (2012) 5193; 3.A. Rauk, Chem. Soc. Rev., **38** (2009) 2698; 4.M. Govindaraju, U. J. S. P. Rao, K. R. S. S. Rao, K. S. Rao, Curr. Trends Biotechnol. Pharm., **7** (2013) 932; 5.A. K. Somavarapu, K. P. Kepp, J. Neurochem., **137** (2016) 101; 6. N. Travica, K. Ried, I. Hudson, A. Sali, A. Scholey, A. Pipingas, Front. Integr. Neurosci., **14** (2020) 1.

Podziękowania: Autorka dziękuje za wsparcie finansowe MNiSW (4478/E-344/M/2018). Pomiary UV-Vis wykonano przy pomocy sprzętu zakupionego dzięki wsparciu finansowemu NCN (2016/23/D/ST5/00269). Autorka składa także podziękowania Prof. dr hab. Teresie Kowalik-Jankowskiej za pomoc w badaniach.

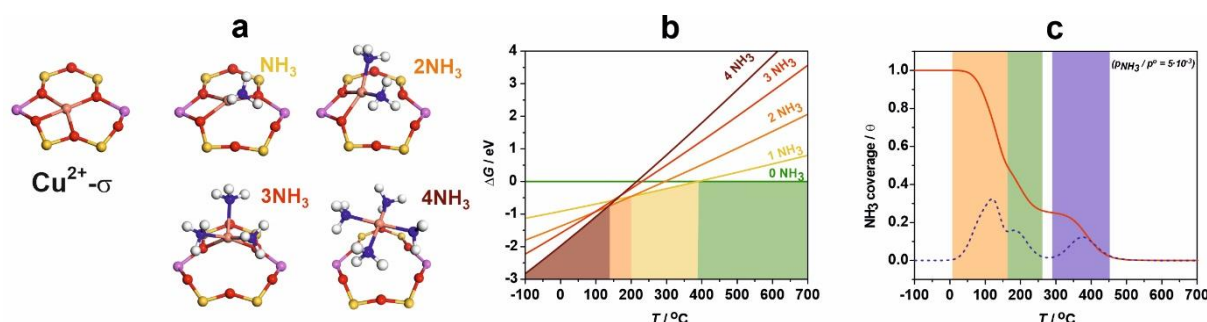
Dynamika oddziaływania centrów aktywnych katalizatora Cu-SSZ-13 procesu NO_x SCR z amoniakiem – badania spektroskopowe i symulacje DFT

Bartosz Mozgawa¹, Filip Zasada¹, Monika Fedyna¹, Kinga Góra-Marek¹, Edyta Tabor², Kinga Mlekodaj², Jiri Dědeček², Piotr Pietrzyk¹, Zbigniew Sojka¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, e-mail bartosz.mozgawa@doctoral.uj.edu.pl

² J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Dolejškova 3, Prague, 18223, Czech Republic

Temperaturowo-programowana desorpcja NH₃ (NH₃-TPD) jest stosowana do badania centrów aktywnych w zeolicie Cu-SSZ-13, który jest katalizatorem selektywnej redukcji (SCR) NO_x [1-3]. W pracy tej proponujemy krytyczną analizę wyników NH₃-TPD i ocenę stosowalności tej podstawowej metody eksperymentalnej do układu Cu-SSZ-13. Wyniki uzyskano za pomocą modelowania DFT/GGA+D i FPT (*first principle thermodynamics*) oddziaływania cząsteczek NH₃ z centrami aktywnymi (Cu²⁺, Cu⁺, [CuOH]⁺, [Cu–O–Cu]²⁺, [Cu⁺...Cu⁺]) zlokalizowanymi w pierścieniach 6- i 8-członowych, a także z grupami kwasowymi Brønsteda. Teoretyczne profile TPD porównano z danymi eksperymentalnymi, które zostały zarejestrowane dla próbek o kontrolowanej dystrybucji atomów Al w sieci zeolitu (99%, 76% i 35% izolowanych tetraedrów glinowych). Dodatkowo wykorzystano metody spektroskopowe EPR i IR oraz symulacje komputerowe widm do badania dynamiki zmian redoks centrów miedziowych w powiązaniu z oddziaływaniem z NH₃.



Rys. 1. (a) Modele adduktów NH₃ z kationem miedzi(II) w pozycji σ , (b) krzywe stabilności termodynamicznej w funkcji temperatury oraz (c) zmiana pokrycia centrum aktywnego.

Wyniki DFT/FPT (Rys. 1) pokazują, że piki obserwowane w profilach desorpcji nie mogą być przypisane do konkretnych centrów miedzi i BAS, tworzących wieloligandowe addukty Cu(NH₃)_n. Źródłem pików TPD są różne typy tych adduktów o dynamicznie zmieniającej się lokalizacji w kanałach zeolitu SSZ-13. Dodatkowo centra te zmieniają stan redoks podczas eksperymentu NH₃-TPD. Wyniki badań pozwoliły na ustalenie użytecznych związków między położeniami pików a poszczególnymi klasami centrów aktywnych.

Literatura:

1. E.Borfecchia, P.Beato, S.Svelle, U.Olsbye, C.Lamberti, S.Bordiga, Chem. Soc. Rev., **47** (2018) 47.
2. L. Chen, T. V. W. Janssens, M. Skoglundh, H. Grönbeck, Top. Catal., **62** (2019) 93.
3. J. Luo, K. Kamasamudram, N. Currier, A. Yezerets, Chem. Eng. Sci., **190** (2018) 60.

Podziękowania: Praca sfinansowana w ramach Polsko-Chińskiego program MOST, projekt NCBiR, WPC1/PNOX/2019.

Wytwarzanie, charakterystyka i aktywność fotokatalityczna proszków TiO_2 w procesie degradacji błękitu metylenowego

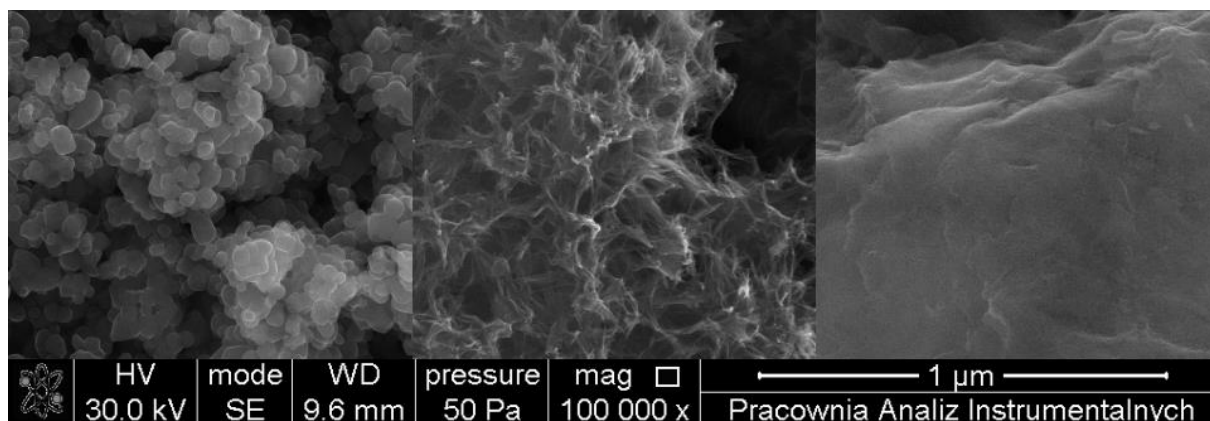
Adrian Topolski¹, Jakub Nita¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń,
e-mail: topolski@umk.pl

Rozwój każdej gałęzi przemysłu, jak również wzrost konsumpcji, wiąże się z generowaniem dużej ilości odpadów. Przeciwdziałanie temu zjawisku polega albo na ich ograniczeniu, np. poprzez recykling, albo na opracowaniu nowych metod szybszego rozkładu niebezpiecznych substancji, stanowiących istotny element zanieczyszczeń.

W przypadku skażeń spowodowanych przez barwniki organiczne, szeroko stosowane w przemyśle spożywczym, tekstylnym, czy farmaceutycznym, głównymi sposobami walki są: (i) ograniczenie ich stosowania, (ii) adsorpcja na powierzchni różnego typu adsorbentów, w tym bioadsorbentów, np. modyfikowanej celulozie [1]), a także (iii) ich rozkład przy użyciu mikroorganizmów [2] lub fotokatalizatorów [3]. Metody (ii) i (iii) często są ze sobą połączone.

Przykładem fotokatalizatora o dużych możliwościach aplikacyjnych jest ditlenek tytanu, modyfikowany zarówno jeśli chodzi o jego morfologię (nanorurki, proszki, etc.), jak również obecność na jego powierzchni różnorodnych dodatków, np. nanocząstek metali [4].



Rys. Obrazy SEM trzech badanych próbek TiO_2 . Od lewej: (i) handlowy TiO_2 (POCh), (ii) TiO_2 otrzymany metodą chemiczną (w NaOH) oraz (iii) TiO_2 otrzymany podczas elektrolizy blaszki tytanowej w 1 M HClO_4 .

Komunikat prezentuje trzy rodzaje proszków TiO_2 (handlowy, wytworzony metodą chemiczną (w NaOH) oraz wytworzony podczas elektrolizy blaszki tytanowej w 1 M HClO_4) i porównuje ich właściwości fotokatalityczne w odniesieniu do reakcji rozkładu błękitu metylenowego – „sztandarowego” przykładu barwników przemysłowych. Dyskusja dotyczy wpływu na szybkość fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego takich parametrów, jak przerwa energetyczna fotokatalizatora czy jego morfologia.

Literatura:

1. L. Liu, et al., ACS Sustainable Chem. Eng., **3(3)** (2015) 432.
2. S. Varjani, et al., Bioresour. Technol., **314** (2020) 123728.
3. A. Rafiq, et al., J. Ind. Eng. Chem., **97** (2021) 111.
4. P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, Angew. Chem. Int. Ed., **50(13)** (2011) 2904.

Związki koordynacyjne dla tworzenia nanostruktur metodą depozycji z fazy gazowej indukowanej zogniskowaną wiązką elektronów (FEBID)

Katarzyna Madajska¹, Jakub Jurczyk^{2,3}, Luisa Berger⁴, Czesław Kapusta³, Ivo Utke², Iwona B. Szymańska¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, e-mail: 502533@doktorant.umk.pl

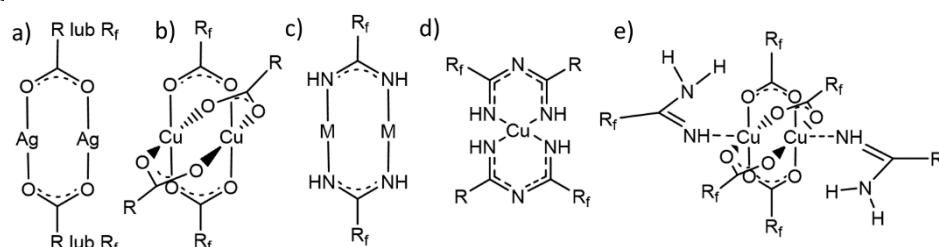
² Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Laboratory for Mechanics of Materials and Nanostructures, Feuerwerkerstrasse 39, 3602 Thun, Switzerland

³ Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Al. Mickiewicza 30, 30-059, Kraków

⁴ Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), CH-1015 Lausanne, Switzerland

Depozycja z fazy gazowej indukowana zogniskowaną wiązką elektronów (FEBID) jest techniką tworzenia nanostruktur stosowaną w mikroskopie elektronowym. Dzięki tej metodzie możliwe jest uzyskanie metalicznych nanostruktur o rozmiarach kilku nanometrów i złożonych kształtach w prostym, jednoetapowym procesie. Do tego celu potrzebne są prekursorzy, które dostarczają atomów metali do fazy gazowej [1, 2, 3].

Karboksylany srebra o fluorowanych lub rozgałęzionych łańcuchach okazały się obiecującą grupą związków stosowanych jako prekursorzy FEBID. Otrzymano materiały o wysokiej czystości 59–76 % at. srebra, a w przypadku kompleksów $[\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]$ oraz $[\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2]$ wytworzono nawet struktury trójwymiarowe. Z drugiej strony używając karboksylanu miedzi $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$ uzyskano depozyty o niższej czystości (23 % at. Cu) [3]. Dlatego też, wyizolowano szereg nowych połączeń z N- i O-donorowymi fluorowanymi ligandami: $[\text{M}_2(\text{NH})_2\text{CR}_f)_2]$, $[\text{Cu}(\text{NHC}(\text{R}_f)\text{NC}(\text{R})\text{NH})_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{NH}_2(\text{NH}=\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\mu\text{-O}_2\text{CR}_f)_4]$ [4] (Rysunek 1) i zbadano ich lotność oraz oddziaływania z elektronami wysokoenergetycznymi (SEM – 20 keV, TEM – 200 keV) oraz niskoenergetycznymi (EI MS – 70 eV).



Rysunek 2 Wzory strukturalne badanych związków: a) $[\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2]$, b) $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR}_f)_4]$, c) $[\text{M}_2((\text{NH})_2\text{CR}_f)_2]$, d) $[\text{Cu}(\text{NHC}(\text{R}_f)\text{NC}(\text{R})\text{NH})_2]$, e) $[\text{Cu}_2(\text{NH}_2(\text{NH}=\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\mu\text{-O}_2\text{CR}_f)_4]$.

Na podstawie otrzymanych wyników wyselekcjonowano prekursorzy najbardziej obiecujące pod kątem ich zastosowania w metodzie FEBID.

Literatura:

1. I. Utke and A. Götzhäuser, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 49 (2010) 9328.
2. D. Belić, M. M. Shawrav, E. Bertagnolli, H. D. Wanzelboeck, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 8 (2017) 2530.
3. I. Utke, P. Swiderek, K. Höflich, K. Madajska, J. Jurczyk, P. Martinović, I. B. Szymańska, *Coordination Chemistry Reviews*, In press, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213851>.
4. K. Madajska, I. B. Szymańska, *Materials*, 14 (2021) 3145.

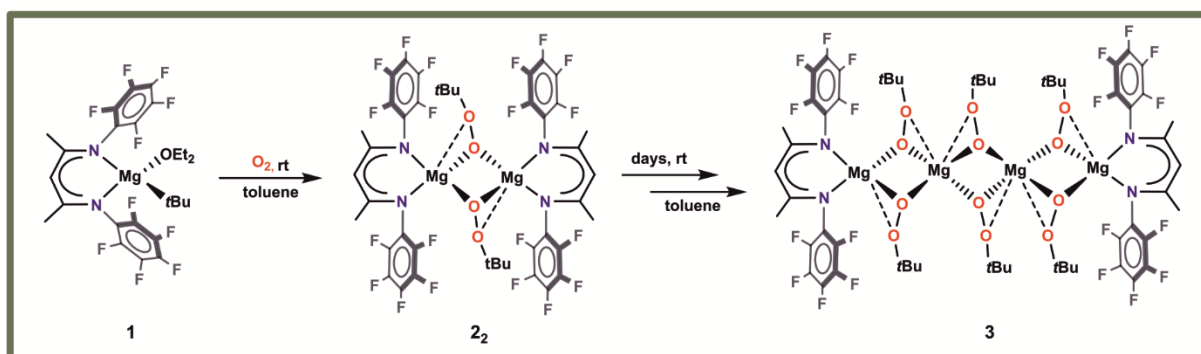
Nowe spojrzenie na chemię związków alkilnadtlennych magnezu

Tomasz Pietrzak,¹ Iwona Justyniak,² Janusz Lewiński^{1,2}

¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Nokowskiego 3, 00-664 Warszawa, tpietrzak@ch.pw.edu.pl

² Instytut Chemii Fizycznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Związki alkilnadtlennych magnezu pozostawały nieuchwytne przez ponad 100 lat, aż do 2003 roku, kiedy strukturalnie scharakteryzowano pierwszy benzylnadtlenny stabilizowany ligandem β -diketoiminowym $[(\text{dippBDI})\text{Mg}(\mu\text{-OOBn})]_2$. Związek ten współkryształizował jednak ze związkiem alkosylovym, co zdaniem autorów było efektem reakcji metatezy pomiędzy związkiem benzylnadtlennym a wyjściowym związkiem benzylovym magnezu.^[1] Dopiero wyniki badań w grupie prof. Lewińskiego rzuciły nowe światło na reaktywność związków magnezoorganicznych wobec O_2 i udowodniły, że możliwe jest selektywne wyizolowanie kompleksów alkilnadtlennych magnezu.^[2,3] Dotychczas w wyniku kontrolowanego utleniania odpowiednio zaprojektowanych związków alkilowych magnezu otrzymano i scharakteryzowano strukturalnie szereg kompleksów alkilnadtlennych stabilizowanych dwufunkcyjnymi N,N-ligandami, w tym (i) monomeryczny kompleks $(\text{dippBDI})\text{MgOOCH}_2\text{CMe}_3(\text{thf})$ z terminalną grupą alkilnadtlenną, (ii) wyjątkowo stabilny, dimeryczny kompleks $[(\text{t}^\text{BuBDI})\text{Mg}(\mu\text{-OOtBu})]_2$, oraz produkt jego transformacji w roztworze (ii) polinuklearny kompleks $[(\text{t}^\text{BuBDI})_2\text{Mg}_4(\mu\text{-OOtBu})_6]$ z układem mostkujących wiązań alkilnadtlennych (Schemat 1).^[4]



Ponadto, relatywnie stabilne związki *tert*-butylnadtlennych magnezu stabilizowane fluorowanymi ligandami okazały się bardzo efektywnymi katalizatorami epoksydacji enonów w układzie z wodoronadtlentkiem *tert*-butylu, umożliwiającymi epoksydację *trans*-chalkonu z wydajnością przekraczającą 95% w ciągu 20 min. Tym samym, opracowany układ katalityczny charakteryzuje się największą aktywnością spośród wszystkich opisanych w literaturze systemów katalitycznych.

Literatura:

- [1] P. J. Bailey, R. a Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, L. C. Henderson, C. Herber, S. T. Liddle, D. Loroño-González, A. Parkin, S. Parsons, *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9*, 4820–4828.
- [2] T. Pietrzak, M. Kubisiak, I. Justyniak, K. Zelga, E. Bojarski, E. Tratkiewicz, Z. Ochal, J. Lewiński, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 17776–17783.
- [3] T. Pietrzak, I. Justyniak, J. V. Park, M. Terlecki, Ł. Kapuśniak, J. Lewiński, *Chem. - A Eur. J.* **2019**, *25*, 2503–2510.
- [4] T. Pietrzak, I. Justyniak, K. Zelga, Z. Ochal, J. Lewiński, *Commun. Chem.* **2021**, *accepted*.

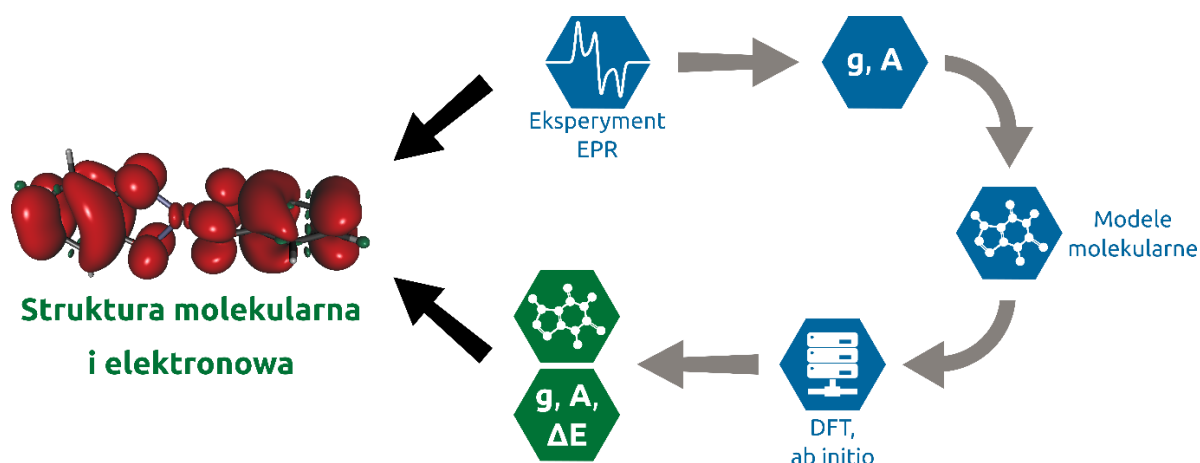
Badania strukturalne kompleksów rodników semichinonowych z wykorzystaniem spektroskopii EPR oraz modelowania molekularnego

Maciej Witwicki¹, Julia Jezińska¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, maciej.witwicki@chem.uni.wroc.pl

Rodniki odgrywają istotną rolę w wielu reakcjach chemicznych [1], a lepszemu zrozumieniu ich właściwości towarzyszy rozpoznanie funkcji, jakie pełnią one w chemii środowiska i układach o znaczeniu biologicznym [2]. Ważną motywacją współczesnych badań nad rodnikami są również ich możliwości aplikacyjne jako materiałów magnetycznych, elektrycznych, optycznych lub wielofunkcyjnych [3].

Badania centrów rodnikowych są często utrudnione przez niemożliwość wyznaczenie struktury z badań rentgenograficznych. W takiej sytuacji spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) staje się cennym narzędziem dającym wgląd w strukturę molekularną i elektronową. Korzystne staje się zastosowanie strategii badawczej, którą można nazwać „spektroskopią EPR wspomaganą obliczeniowo” (Rysunek 1). Parametry spektroskopowe uzyskane z widm EPR (m.in. tensor g i tensor A), są w niej wykorzystywane do opracowania modeli molekularnych. Te modele molekularne są następnie poddawane analizie teoretycznej z użyciem teorii funkcjonału gęstości (DFT) lub metod *ab initio*. Prowadzone obliczenia teoretyczne zostają ukierunkowane nie tylko na uzyskanie struktury i informacji o energii, lecz również na modelowanie parametrów EPR. Obliczane teoretycznie parametry spektroskopowe są bezpośrednio porównywane z danymi doświadczalnymi, co pozwala na identyfikację struktury układów rodnikowych. W trakcie wykładu przedstawione zostaną badania nad strukturą kompleksów rodników semichinonowych z kationami rtęci(II) powstającymi w układach naturalnych (w taninach); glinu (wydzielonych jako amorficzny porowaty materiał); oraz miedzi(II) (analizą oddziaływania wymiennego).



Rysunek 1

Literatura:

1. P. Renaud, M. P. Sibi, Radicals in Organic Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
2. F. Minisci, Free Radicals in Biology and Environment, Springer, Dordrecht, 1997.
3. R. G. Hicks, Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.

Indeks prelegentów

- Barszcz Beata, P-15
Bieńko Alina, W-3
Bodylska Weronika, P-16
Bok-Badura Joanna, P-26
Brindell Małgorzata, WP-7
Budny-Godlewski Krzysztof, K-20
Chrzanowska Marta, P-34
Chylewska Agnieszka, K-5
Ciesielska Aleksandra, P-1
Dąbrowska Aleksandra, P-37
Dąbrowski Janusz M., W-1
Dołęga Anna, P-28
Duch Joanna, P-6
Fandzloch Marzena, K-12
Fedyna Monika, K-8
Gajda-Morszewski Przemysław, P-20
Gawrońska Małgorzata, P-27
Gąsior Gabriela, P-2
Grela Karol, WP-3
Gumienna-Kontecka Elżbieta, WP-6
Gurgul Iłona, P-17
Hudy Camillo, K-10
Impert Olga, P-25
Jakimińska Anna, K-14
Jancy-Cempa Ewelina, P-24
Jankowska Dominika, P-14
Jastrząb Renata, WP-8
Kamecka Anna, P-19
Kobielusz Marcin, K-21
Komarnicka Urszula Katarzyna, K-4
Kornowicz Arkadiusz, P-29
Kowalik Mateusz, K-2
Kozieł Sandra, P-32
Kozłowski Henryk, WP-1
Kruczała Krzysztof, W-5
Kubiak Barbara, P-4
Kuncewicz Joanna, W-6
Legutko Piotr, K-17
Lesiów Monika Katarzyna, P-38
Leszczyński Michał K., K-18
Lewiński Janusz, WP-12
Li Guoqiang, P-35
Lis Stefan, WP-4
Lisowski Jerzy, WP-11
Macyk Wojciech, WP-13
Madajska Katarzyna, P-41
Makowska Joanna, P-5
Malik Magdalena, K-6
Masternak Joanna, W-2
Mazuryk Olga, K-3
Miller Adriana, K-11
Mozgawa Bartosz, P-39
Mróz Krystian, P-21
Mular Andrzej, P-33
Nowakowski Leszek, P-13
Okła Karol, P-9
Oszajca Maria, P-18
Pawska Aleksandra, P-10
Pietrzak Tomasz, P-42
Pietrzyk Piotr, K-7
Piszczek Piotr, W-4
Podgajny Robert, WP-14
Polaczek Justyna, K-9
Porębska Dominika, P-22
Potocki Sławomir, K-1
Potok Paulina, P-11
Ramotowska Sandra, P-30
Rejmak Paweł, K-16
Saski Marcin, K-13
Sojka Zbigniew, WP-2
Spilarewicz-Stanek Kaja, K-19
Spisz Paulina, P-31
Stochel Grażyna, WP-5
Śmigiel Julia, P-3
Terlecki Michał, K-15
Topolski Adrian, P-40
Trzeciak Anna M., WP-10
van Eldik Rudi, WP-9
Wądołek Anna, P-23
Wierzbicki Szymon, P-12
Wiśniewska Joanna, P-7, P-8
Witwicki Maciej, P-43
Wojtunik-Kulesza Karolina, P-36

