

Informator

*o pracach badawczych doktorantów – stypendystów projektu
pn. „Uniwersytecki Program Stypendialny 2008-2010 szansą
dla młodych naukowców” nr POKL.08.02.01-16-009/08*



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Projekt realizowany przez Uniwersytet Opolski p.n. „Uniwersytecki Program Stypendialny 2008-2010 szansą dla młodych naukowców” nr POKL.08.02.01-16-009/08

Uniwersytet Opolski realizuje Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki na lata 2007-2013, Priorytet VIII „Regionalne Kadry Gospodarki”, Działanie 8.2 „Transfer Wiedzy”, Poddziałanie 8.2.1 „Wsparcie dla współpracy sfery nauki i przedsiębiorstw” pn. **„Uniwersytecki Program Stypendialny 2008-2010 szansą dla młodych naukowców”**.

Uczestnikami projektu są słuchacze studiów doktoranckich Uniwersytetu Opolskiego, którzy otrzymują stypendium w wysokości 1600 zł miesięcznie na pierwszym roku i 1850 zł na kolejnych latach studiów. Celem projektu jest zwiększenie liczby innowacyjnych projektów badawczych z zakresu obszarów strategicznych dla rozwoju regionu oraz zachęcenie do podejmowania prac badawczych odpowiadających na potrzeby regionalnej gospodarki.

Okres realizacji Projektu: od 2008-06-01 do 2010-06-30.

Szczegółowe informacje na temat projektu można uzyskać w Biurze projektu:

Uniwersytet Opolski

ul. Kopernika 11a

45-040 Opole

tel. +48 77 541 59 90, 77 541 60 25

fax: +48 77 541 59 87

e-mail: biuro@ups.uni.opole.pl

www.ups.uni.opole.pl

lub u Kierownika Projektu:

Dr hab. Hubert Wojtasek, prof. UO

Wydział Chemii

ul. Oleska 48

45-052 Opole

tel. +48 77 452 71 22

fax: +48 77 452 71 01

e-mail: Hubert.Wojtasek@uni.opole.pl

Wydział Chemii, chociaż jest najmłodszym wydziałem Uniwersytetu Opolskiego (został utworzony 1.09.2008), ma za sobą już ponad 50 lat tradycji: w roku 1958 w Wyższej Szkole Pedagogicznej utworzono Zakład Chemii, a w roku 1971 – Instytut, których Wydział jest bezpośrednim kontynuatorem. Jest w tej chwili jednostką dynamicznie się rozwijającą – kadra naukowo-dydaktyczna liczy 43 osoby, w tym 11 profesorów i doktorów habilitowanych. Instytut Chemii od roku 1988 posiadał prawa doktoryzowania w zakresie chemii, które w tym roku zostały przeniesione na nowy wydział. Doktoranci mogą realizować studia doktoranckie w ramach Środowiskowego Studium Doktoranckiego kierowanego przez Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej oraz Europejskiego Studium Doktoranckiego „Advanced Polymer Materials” utworzonego przez jednostki naukowo-badawcze Polski, Czech i Niemiec (Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Gliwicach, Wydział Chemii Politechniki Śląskiej, Wydział Chemii Uniwersytetu Opolskiego, Uniwersytet Techniczny i Instytut Badań Polimerów w Dreźnie, Uniwersytet Karola, Instytut Technologii Chemicznej i Instytut Chemii Makromolekularnej w Pradze).

Projekty badawcze

Prace doktorskie realizowane są w ramach grantów z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (własnych lub promotorskich).

W tej chwili na Wydziale realizowane są następujące projekty badawcze finansowane z tego źródła:

- Nośnikowe katalizatory postmetaloceńowe zawierające ligandy typu (O, N, N, O); synteza i charakterystyka w polimeryzacji etylenu – kierownik: dr Marzena Biątek,
- Nowe standardowe procedury analityczne przeznaczone do badania poziomu zanieczyszczenia ekosystemów wodnych przez ksenobiotyki należące do grupy farmaceutyków i związków endokrynnych – kierownik: prof. dr hab. inż. Piotr Wieczorek,
- Badania teoretyczne i eksperymentalne katalizatorów koordynacyjnej polimeryzacji olefin opartych na kompleksach z ligandami wielokleszczowymi – kierownik: dr inż. Zygmunt Flisak,
- Dwufazowa polimeryzacja etylenu wobec katalizatorów metalocenowych immobilizowanych w cieczach jonowych – kierownik: dr Wioletta Ochędzan-Siodłak,
- Degradacja wiązania C-P w aminofosfonianach przez grzyby strzępkowe – kierownik: prof. dr hab. inż. Paweł Kazimierz Kafarski.

Wykorzystywane są także środki na badania statutowe i własne Wydziału oraz fundusze uzyskiwane w ramach kontraktów z przemysłem.

Laboratoria

Wydział posiada bardzo dobrze wyposażone laboratoria, szczególnie w dziedzinie badań strukturalnych, analityki środowiska, chemii polimerów i chemii bioorganicznej:

- nowoczesny spektrometr NMR (Bruker Ultrashield 400 MHz),
- dyfraktometr rentgenowski KUMA KM-4 wyposażony w przystawkę wysokotemperaturową umożliwiającą pomiary w zakresie 300-800 K, z licznikiem scyntylicyjnym,
- dyfraktometr rentgenowski "Xcalibur" (Oxford Diffraction) wyposażony w przystawkę niskotemperaturową umożliwiającą pomiary w zakresie 80-370 K oraz w kamerę CCD,
- spektrometr UV/VIS/NIR Jasco V-570 PC z przystawką temperaturową i kulą całkującą,
- spektrofotometry UV/VIS, m.in.: Varian Cary 100, Hitachi U2810, Unicam UV 310,
- spektrometry podczerwieni PU 9804 i Nicolet Nexus,
- spektrometr scyntylicyjny Gamma,
- systemy do analizy termicznej TGA 2050 oraz DSC 2010 z przystawkami,
- wysokotemperaturowy chromatograf żelowy (Waters Alliance GPCV 2000),
- 2 chromatografy gazowe sprzężone ze spektrometrem masowym (GC-MS, Hewlett Packard 5890/2 i Thermo Finnigan ITQ 1100),
- 4 wysokosprawne chromatografy cieczowe (HPLC),
- 2 aparaty do elektroforezy kapilarniej (Beckman P/ACE 5000).

Promotorzy

Badania w ramach prac doktorskich obejmują tematykę z różnych obszarów chemii i prowadzone są pod opieką następujących promotorów:



Dr hab. Małgorzata Broda

Spektroskopia oscylacyjna układów z wiązaniem wodorowym; badanie właściwości modelowych peptydów i α, β -dehydropeptydów; analiza konformacyjna peptydów metodami spektroskopowymi i teoretycznymi.



Prof. dr hab. inż. Krystyna Czaja

Koordinacyjna polimeryzacja i kopolimeryzacja olefin wobec metaloorganicznych katalizatorów homogenicznych i heterogenizowanych z udziałem różnych nośników nieorganicznych. Synteza układów katalitycznych i ich charakterystyka, badania kinetyki i mechanizmu (ko)polimeryzacji, badania struktury i właściwości otrzymanych polimerów. Modyfikacja poliolefin, głównie w kierunku zmiany ich odporności na degradację. Badania termicznej i fotooksydacyjnej degradacji oraz starzenia atmosferycznego polimerów.



Dr hab. Zdzisław Daszkiewicz, prof. UO

Związki N-nitrowe. Synteza, struktura i ich właściwości.



Prof. dr hab. Andrzej Dworak

Otrzymywanie materiałów polimerowych specjalnego przeznaczenia drogą polimeryzacji kontrolowanych. Polimery o strukturze nieliniowej. Polimery i materiały polimerowe wrażliwe na bodźce. Polimerowe materiały nanostrukturalne.



Prof. dr hab. inż. Paweł Kafarski

Badanie struktury i konformacji dehydropeptydów, potencjalnych efektorów enzymów proteolitycznych związanych z procesami nowotworowymi za pomocą technik NMR oraz CD. Poszukiwanie i identyfikacja białkowych i niskocząsteczkowych markerów wybranych chorób nowotworowych. Biodegradacja związków fosforoorganicznych przez cyjanobakterie.



Prof. dr hab. Barbara Kurzak

Badanie równowag kompleksowania w roztworach wodnych. Wyznaczenie stałych trwałości i określanie sposobu koordynacji w związkach kompleksowych z wykorzystaniem metod potencjometrycznych (miarczkowanie pH-metryczne) i spektroskopowych (UV-Vis, EPR, NMR).



Dr hab. Krzysztof Kurzak, prof. UO

Chemia koordynacyjna kompleksów metali przejściowych, fizykochemia w roztworach, absorpcyjna spektroskopia elektronowa, teoria pola ligandów i model kątownego nakładania w zastosowaniu do układów o niskiej symetrii.



Prof. dr hab. Włodzimierz Olijnyk

Chemia metaloorganiczna. Synteza i krystalochemia związków koordynacyjnych. Badanie π -oddziaływania metali przejściowych z allilopodstawionymi ligandami heteroorganicznymi. Badanie struktury nowych materiałów dla czujników ekologicznie ważnych małych cząsteczek oraz poszukiwanie substancji wykazujących aktywność biologiczną.



Prof. dr hab. inż. Barbara Rzeszotarska

Badanie właściwości konformacyjnych N-metyloaminokwasów. Synteza modeli N-metyloaminokwasów oraz badanie ich preferencji konformacyjnych w roztworze i ciele stałym wsparte metodami teoretycznymi. Badania mają na celu poznanie wpływu N-metyloaminokwasów na przyjmowanie aktywnych biologicznie konformacji przez peptydy występujące w przyrodzie.



Dr hab. Krzysztof Szczegot, prof. UO

Kataliza heterogeniczna. Synteza kompleksów metali przejściowych z multidentnymi zasadami Lewisa i ich wykorzystanie jako prekursorów katalizatorów na nośniku magnezowym do aktywowania małych cząsteczek, np. alkenów. Koordynacyjna polimeryzacja olefin. Modelowanie molekularne katalizatorów opartych na kompleksach metali przejściowych i modelowanie procesu polimeryzacji koordynacyjnej olefin.



Prof. dr hab. inż. Piotr Wieczorek

Badania transportu aminokwasów i ich pochodnych przez membrany ciekłe. Badania aktywności biologicznej i biodegradacji substancji allelopacyjnie aktywnych, fosforoorganicznych pochodnych aminokwasów i innych ksenobiotyków. Sposoby wyodrębniania, oczyszczania i zaęzania związków organicznych z próbek biologicznych, środowiskowych i z żywności. Analiza związków biologicznie aktywnych (w tym pestycydów). Rozdział stereoizomerów. Oznaczanie czystości optycznej związków organicznych.



Dr hab. Hubert Wojtasek, prof. UO

Mechanizmy działania enzymów związanych z procesem melanizacji – tyrozynazy i tautomerazy dopachromu. Możliwości wykorzystania tyrozynazy do aktywacji proleków przeciwko czerniakowi; projektowanie, synteza i analiza enzymatycznej aktywacji tych związków *in vitro* przy użyciu metod spektroskopowych, chromatograficznych i polarograficznych. Oddziaływania ekologiczne na poziomie molekularnym – identyfikacja związków wydzielanych przez owady w procesie żerowania i analiza ich mechanizmów działania.

Doktoranci



Mgr Barbara Mendrek – V rok studiów
Promotor: prof. dr hab. Andrzej Dworak

PROJEKT NAUKOWO-BADAWCZY

Struktury gwiaździste poli(akrylanu t-butylu) i ich charakterystyka metodą chromatografii żelowej z potrójną detekcją

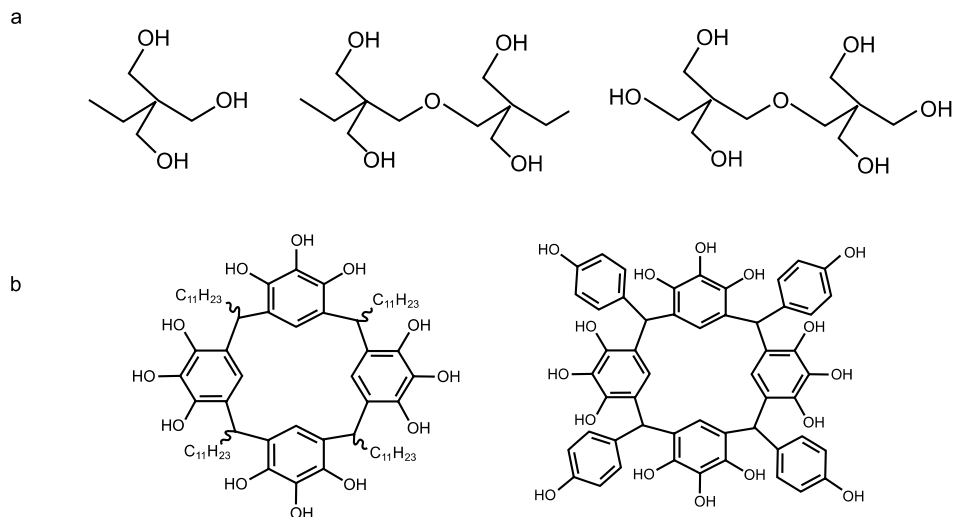
Słowa kluczowe projektu: polimery gwiaździste, chromatografia żelowa z potrójną detekcją, polimery rozgałęzione, rozmiary struktur, lepkość

Cele projektu

Celem projektu jest wykonanie systematycznych badań nad polimerami gwiaździstymi o dobrze zdefiniowanej strukturze, w szczególności:

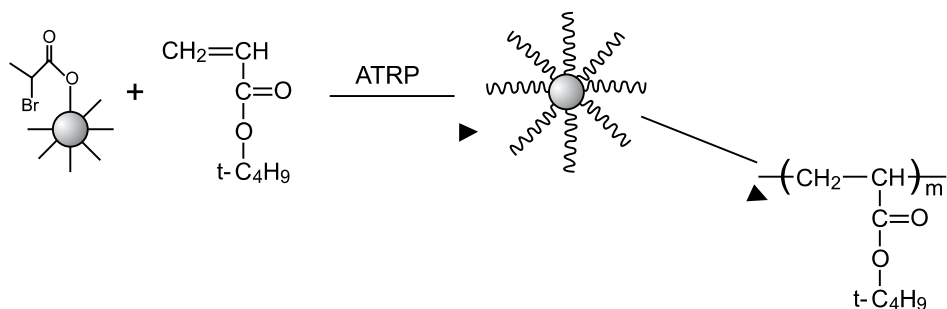
- synteza polimerów gwiaździstych o różnej, ściśle określonej liczbie i długości ramion,
- zbadanie zachowania w roztworze otrzymanych polimerów, wyznaczenie zależności łączących właściwości oraz zachowanie w roztworze z kształtem makrocząsteczek, porównanie tych właściwości z zależnościami teoretycznymi opisanymi dla polimerów gwiaździstych,
- transformacja otrzymanych polimerów gwiaździstych z rdzeniem kaliksarenowym do układów czułych na pH,
- rozpoznanie możliwości sterowanej pH immobilizacji, transportu i uwalniania związków niskocząsteczkowych w otrzymanych polimerach gwiaździstych z rdzeniem kaliksarenowym.

Przewiduje się syntezę tri- do 16-funcyjnych inicjatorów typu bromoestrów alkoholi alifatycznych oraz kaliksarenów, które będą stanowiły rdzenie polimerów gwiaździstych. Zostaną one otrzymane w drodze estryfikacji kwasem 2-bromopropionowym [1] niżej pokazanych wielofuncyjnych alkoholi i kaliksarenów (Rys. 1).



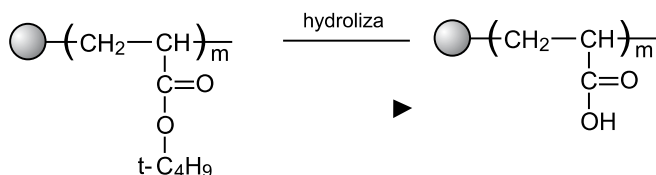
Rys. 1. Alkohole (a) i kaliksareny (b), które zostaną użyte w procesie estryfikacji.

Ramiona z poli(akrylanu *tert*-butylu) o różnej długości, otrzymywane będą drogą kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (ATRP) (Rys.2) [2].



Rys. 2. Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu akrylanu *tert*-butylu.

Użycie estru akrylowego jako monomeru do otrzymania ramion daje możliwość hydrolizy (Rys. 3) i otwiera drogę do polimerów gwieżdzistych o czułych na pH ramionach polikwasów [3-5].



Rys. 3. Hydroliza poli(akrylanu *tert*-butylu) do poli(kwasu akrylowego).

Do charakterystyki makrocząsteczek oraz badania ich właściwości w roztworze wykorzystywana będzie technika chromatografii żelowej z użyciem detektorów: stężenia (refraktrometr różnicowy), rozpraszania światła oraz wiskozymetrycznego. Metoda ta pozwoli na wyznaczenie mas molowych i ich rozkładów oraz lepkości, promieni hydrodynamicznych otrzymanych polimerów oraz dla gwiazd o dużej masie molowej promieni bezwładności. Na podstawie tych pomiarów zostaną wyznaczone parametry rozgałęzienia makrocząsteczek g i g' [6] oraz zależności parametrów rozmiaru od masy molowej tzw. równania skalowania [7].

Otrzymane czułe na pH struktury gwieździste z rdzeniem kaliksarenowym wykorzystane będą do enkapsulacji i uwalniania modelowych substancji niskocząsteczkowych w sposób sterowany przez wartość pH środowiska. W literaturze nie zostały dotąd opisane próby ładowania i uwalniania substancji z polimerów gwieździstych opartych na poli(kwasie akrylowym).

Literatura:

- [1] S. Zalipsky, C. Gilon, A. Zilkha, J. *Macromol. Sci.-Chem.*, A21(6&7), 839 (1984)
- [2] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* 101, 2921 (2001)
- [3] F. Plamper, H. Becker, M. Lanzendorfer, M. Patel, A. Witteman, M. Ballauff, A. H. E. Muller, *Macromol. Chem. Phys.* 206, 1813 (2005)
- [4] T. Furukawa, K. Ishizu, *Macromolecules* 38, 2911 (2005)
- [5] C. Burguiere, S. Pascual, C. Bui, J-P. Vairon, B. Charleux, K. Davis, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 34, 4439 (2001)
- [6] Zimm B.H., Stockmayer W.H. J. *Chem. Phys.* 17, 1301 (1949)
- [7] Roovers J., Zhou L., Toporowski P.M., Zwan M., Iatrou H., Hadjichristidis N., *Macromolecules* 26, 4324 (1993)

Planowane metody i narzędzia badawcze

Masy molowe, dyspersyjność, lepkość, współczynniki rozgałęzienia g , g' , parametry a i K z równania Khuna-Marka-Houwinka-Sakurady otrzymanych polimerów zostaną wyznaczone metodą chromatografii żelowej z potrójną detekcją tzn. z detektorem wielokątowego rozpraszania światła (DAWN EOS Wyatt Technologies), z refraktometrem różnicowym – detektor stężeniowy (Δn -1000 RI WGE Dr. Bures) oraz detektorem viskozymetrycznym (η -1001 RI WGE Dr. Bures).

Temperaturowe pomiary dynamicznego i statycznego rozpraszania światła wykonane będą za pomocą goniometru Brookhaven BI-200 z helowo-neonowym laserem o długości fali 238,2 i mocy 75 mW wyposażonego w autokolektor Brookhaven BI-9000 AT.

Temperaturowe pomiary transmitancji roztworów zostaną wykonane z wykorzystaniem spektrofotometru Jasco V-530.

Struktura polimerów gwieździstych zostanie potwierdzona za pomocą spektroskopii NMR.

Innowacyjność oraz przydatność dla rozwoju regionu

Badania nad układami rdzeń-powłoka, które potencjalnie mogą być zdolne do enkapsulacji, transportu oraz uwalniania aktywnych cząsteczek „gości” cieszą się dużym zainteresowaniem. Bardzo często aktywne biologicznie substancje małowcząsteczkowe, w tym np. leki i proleki charakteryzują się dużą hydrofobowością, a czasem i toksycznością w przypadku ich bezpośredniego zastosowania. Otrzymane polimery, mogą więc w przyszłości stanowić nanokontenery i reagować uwalnianiem enkapsulowanych cząsteczek w reakcji na bodźce w fizjologicznym zakresie pH. Biorąc pod uwagę rozwój nauki w regionie oraz tendencje w nauce światowej badania te są jak najbardziej przydatne.



Mgr Roman Cyga – IV rok studiów
Promotor: prof. dr hab. inż. Krystyna Czaja

PROJEKT NAUKOWO-BADAWCZY

Biodegradacja i starzenie atmosferyczne kompozytów polietylenu z napełniaczem drzewnym

Słowa kluczowe: kompozyty polietylenu, napełniacz drzewny, biodegradacja, fotodegradacja, starzenie atmosferyczne

Cele projektu

Od kilku lat wzrasta zainteresowanie nauki i przemysłu kompozytami polimerowymi z dodatkiem napełniaczy pochodzenia roślinnego jako jednego ze sposobów ograniczenia zużycia syntetycznego tworzywa (otrzymywanego na bazie pochodnych ropy naftowej) na rzecz napełniaczy w pełni odnawialnych, których stężenie w matrycy polimeru może nawet przekraczać 50%. Jeśli przy tym uwzględnić, że zarówno matryca polimerowa jak i sam napełniacz mogą pochodzić z recyklingu materiałowego odpadów przemysłowych lub użytkowych to taki kierunek prac ma znaczenie proekologiczne, bowiem służy ochronie zasobów naturalnych. Wymienione korzyści, jakie wypływają z zastosowania kompozytów typu tworzywo sztuczne/napełniacz roślinny oraz ich popularność na świecie uzasadniają celowość prowadzenia także w naszym kraju badań nad otrzymaniem i charakterystyką takich kompozytów.

Istotną cechą użytkową kompozytów polimerowo/drzewnych, znajdujących coraz szersze zastosowanie do wytwarzania różnych wyrobów stosowanych na zewnątrz pomieszczeń, jest ich odporność na działanie czynników środowiska przyrodniczego. Z drugiej strony zastąpienie trudnorozkładalnego w warunkach środowiska polimeru syntetycznego, kompozytami zawierającymi znaczny udział biodegradowalnego napełniacza roślinnego może znacząco ograniczyć ilość odpadów polimerowych na wysypiskach śmieci w wyniku użytkowego biorozkładu materiału.

Z tego powodu celem projektu jest określenie podatności kompozytów polietylenowo-drzewnych na działanie czynników otoczenia z uwzględnieniem wpływu rodzaju i stężenia napełniacza drzewnego. Kompozyty będą poddane procesom starzenia w warunkach laboratoryjnych (pod wpływem promieniowania UV z uwzględnieniem wpływu wilgotności oraz temperatury) i naturalnych na stacji poligonowej. Ponadto planuje się badania biodegradacji tych kompozytów pod wpływem wybranych szczepów bakteryjnych i grzybów w testach starzenia zarówno w warunkach naturalnych jak i laboratoryjnych. Przebieg starzenia będzie monitorowany poprzez ocenę zmian powierzchni próbek (SEM), analizę zmian masy i zawartości wilgoci oraz właściwości strukturalnych (FT-IR), molekularnych (GPC) i wytrzymałościowych (Instron) badanych tworzyw.

Planowane metody i narzędzia badawcze

- fotodegradacja i starzenie atmosferyczne: ksenotest i stacja poligonowa,
- charakterystyka tworzyw: FT-IR, GPC, DSC, Instron.

Innowacyjność oraz przydatność dla rozwoju regionu

Wyniki przeprowadzonych badań pozwolą na określenie podatności kompozycji polietylenu z napełniaczem drzewnym o różnym składzie na zmiany starzeniowe pod wpływem warunków środowiska przyrodniczego, co stanowić będzie podstawę oceny możliwości zastąpienia w praktyce polietylenu jego kompozytami z napełniaczami drzewnymi do różnych zastosowań i umożliwi podjęcie decyzji odnośnie produkcji i stosowania takich materiałów także w naszym regionie.



Mgr Agata Krasuska – IV rok studiów
Promotor: prof. dr hab. inż. Krystyna Czaja

PROJEKT NAUKOWO-BADAWCZY

Polimeryzacja etylenu katalizowana postmetalocenowymi kompleksami z dwudonorowymi ligandami typu [N,O]

Słowa kluczowe: katalizator postmetalocenowy, ligand fenoksy-iminowy, polietylen, polimeryzacja koordynacyjna

Cele projektu

W ostatnim dziesięcioleciu zainicjowano rozwój najnowszej generacji katalizatorów do polimeryzacji olefin, zwanych układami postmetalocenowymi. Katalizatory te różnią się od układów metalocenowych głównie rodzajem ligandów. Zamiast typowych dla metalocenów grup cyklopentadienylowych, indenylowych czy fluorenylowych, zawierają silnie rozbudowane sterycznie ligandy mono-, dwu-, trój- lub czterokleszczowe, zawierające elektrodonorowe atomy, takie jak: azot, fosfor, tlen czy siarka. Jako jony centralne używane są zwykle metale dalszych grup układu okresowego, głównie nikiel, pallad, żelazo i kobalt, ale również metale bliższych grup układu okresowego, głównie cyrkon i tytan.

Znaczne zainteresowanie układami tego typu wynika z ich specyficznych właściwości odróżniających je, niezależnie od odmiennej struktury, od wcześniejszych metaloorganicznych i metalocenowych katalizatorów w zakresie możliwości sterowania właściwościami otrzymanych

produktów. Katalizatory postmetalocenowe, w zależności od struktury ligandów, umożliwiają syntezę polietylenu o różnym ciężarze cząsteczkowym (od oligomerów do polietylenu o ultrawysokim ciężarze cząsteczkowym), przy dość wąskim lub bardzo szerokim jego rozkładzie, różnej strukturze makrocząsteczek (od polietylenu liniowego do bardzo rozgałęzionego), a także o różnej krystaliczności (od polietylenu o dużej krystaliczności do amorficznego).

Należy również zwrócić uwagę, że w postmetalocenowych układach katalitycznych, w charakterze aktywatora, oprócz użycia MAO (typowego dla katalizatorów metalocenowych), możliwe bywa także zastosowanie prostych związków glinoorganicznych, np. EtAlCl_2 czy Et_2AlCl .

W ostatnich latach, w zespole opolskim, opracowano całą serię katalizatorów metali bliższych grup układu okresowego z czterokleszczowymi ligandami typu [O,N,N,O], stwierdzając istotny wpływ struktury ligandu, rodzaju metalu centralnego i typu glinoorganicznego aktywatora na wydajność, a przede wszystkim na jakość produktu, otrzymując zarówno oligomery jak i polietylen o dużym ciężarze cząsteczkowym, osiągającym nawet wartość 1 miliona.

Prowadzone przeze mnie badania dotyczą syntezy, charakterystyki i oceny właściwości katalitycznych kompleksów tytanu, cyrkonu i wanadu z dwukleszczowymi ligandami typu [N,O], aktywowanych różnymi związkami glinoorganicznymi. Układy te, zawierające dwa dwukleszczowe ligandy zamiast jednego, sztywnego czterokleszczowego ligandu, dodatkowo umożliwiają poszerzenie badań katalitycznych o analizy strukturalne stosowanych kompleksów, które w przypadku układów ze sztywnymi ligandami typu [O,N,N,O] okazały się praktycznie niemożliwe.

Celem tego projektu jest opracowanie syntezy i charakterystyka w niskociśnieniowej polimeryzacji etylenu nowych, dotąd niezbadanych bis(fenoksy-iminowych) kompleksów tytanu, wanadu i cyrkonu.

Planowane są kompleksowe badania, począwszy od syntezy katalizatora o różnej strukturze (zmiana ligandu i centrum metalicznego – w szczególności zbadane zostaną kompleksy wanadowe mało opisane w literaturze), przez jego dokładną charakterystykę (zarówno przed jak i po aktywacji różnymi związkami glinoorganicznymi), aż po syntezę polimeru (w różnych warunkach) i charakterystykę otrzymanych produktów. Planuje się także badania heterogenizacji wybranych kompleksów na nośnikach nieorganicznych oraz ocenę wpływu tej modyfikacji na właściwości katalityczne otrzymanych układów w polimeryzacji etylenu.

Planowane metody i narzędzia badawcze

- synteza i charakterystyka kompleksów katalitycznych w warunkach beztlenowych: technika Schlenka, analiza elementarna, ewentualnie badania rentgenostrukturalne i EPR,
- niskociśnieniowa polimeryzacja,
- charakterystyka produktów polimeryzacji: spektroskopia IR i NMR, GPC, DSC.

Innowacyjność oraz przydatność dla rozwoju regionu

Projekt, obok niezbędnego dla prac doktorskich celu naukowego, ma wyraźnie zarysowany charakter utylitarny. W ramach pracy planuje się bowiem opracowanie nowych i dotąd niestosowanych układów katalitycznych do polimeryzacji etylenu o potencjalnym znaczeniu przemysłowym. Efektem realizacji projektu, poza pracą dokorską, będą wystąpienia na konferencjach naukowych, publikacje naukowe i zgłoszenia patentowe.



Mgr Agnieszka Macedowska-Capiga – IV rok studiów
Promotor: prof. dr hab. inż. Barbara Rzeszotarska

PROJEKT NAUKOWO–BADAWCZY

**Badanie właściwości konformacyjnych
N'-metyloamidów *N*-acetylo-*N*-metylo- α,β -dehydroaminokwasów**

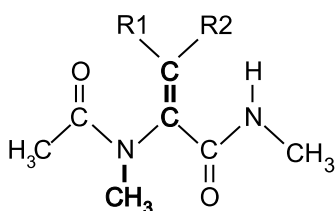
Słowa kluczowe: *N*-metylo- α,β -dehydroaminokwas, mikrocystyna, nodularyna, tentoksyna, cyjanobakterie

Cele projektu

W zrozumieniu relacji między strukturą a aktywnością biologiczną istotną rolę odgrywają badania modyfikowanych peptydów, zawierających nietypowe elementy strukturalne. Takimi elementami mogą być niestandardowe aminokwasy, np. α,β -dehydroaminokwasy, które znane są w naturze [Givol 1970, Stonard 1980, Schmidt 1988, Culvenor 1989, Smith 1991, Jung 1991, Loiseau 2002], i które modyfikują zarówno łańcuch główny, jak i boczny peptydu. Hybrydyzacja sp^2 atomów węgla w pozycji α i β oraz możliwość sprzężenia π -elektronowego pomiędzy wiązaniem podwójnym $C^\alpha=C^\beta$ a flankowymi wiązaniami amidowymi decydują o konformacyjnych właściwościach reszt dehydroaminokwasowych i czynią z nich atrakcyjne narzędzie w badaniach konformacyjnych [Pietrzyński 1995, Chauhan 1996, Singh 1996, Crisma 1999, Ramagopal 2001, Palmer 1992, Vijayaraghavan 2003] oraz w modyfikacjach biologicznej aktywności peptydów [English 1979, Fisher 1981, Imazu 1988, Joshi 2003].

Jedną z istotnych metod modyfikacji peptydów jest także *N*-alkilowanie wiązania peptydowego. Szczególnie znane naturze *N*-metylowanie [Corbaz 1957, Shemyakin 1963, Bevan 1970, Ruegger 1976, Jolad 1977, Pettit 1989], jest potężnym narzędziem modyfikacji aktywności biologicznej peptydu poprawiając takie jego farmakologiczne właściwości jak stabilność biologiczna, aktywność, selektywność i lepsza przyswajalność [Bovy 1990, Cody 1997, Gilon 2003].

Wydaje się zatem obiecujące zbadanie preferencji konformacyjnych połączenia w jednej cząsteczce α,β -dehydroaminokwasu z metylovanym *N*-końcowym wiązaniem peptydowym (Me Δ Xaa) (rys. 2).



Wydaje się zatem obiecujące zbadanie preferencji konformacyjnych połączenia w jednej cząsteczce α,β -dehydroaminokwasu z metylovanym *N*-końcowym wiązaniem peptydowym (Me Δ Xaa) (rys. 2).

W przeciwieństwie do wcześniej badanych C-metylowanych- α,β -dehydroaminokwasów ($\Delta XaaNMe$), *N*-metylowane- α,β -dehydro-aminokwasy ($Me\Delta Xaa$) znane są naturze, konstytuując małe cykliczne peptydy. *N*-metylodehydrofenyloalanina ($Me\Delta Phe$) występuje w tentoksynie [Fulton 1965], cyklicznym tetrapeptydzie, fitotoksynie, która wywołuje chlorozę wielu wyższych roślin [Durbin 1977]. *N*-metylodehydroalanina występuje w wytwarzanym przez *Chromobacterium* sp. QS3666 cyklicznym heptapeptydzie inhibując białko $G_{q/11}$ i tym samym zakłócając wewnątrzkomórkowe składowanie wapnia [Taniguchi 2003]. Jest ona także podstawowym elementem mikrocystyn, cyklicznych heptapeptydów. *N*-Metylodehydrobutyryna jest z kolei podstawowym elementem nodularyn, cyklicznych peptapeptydów. Szczególnie dwa ostatnie przykłady są istotne, ponieważ zarówno mikrocystyny jak i nodularyny stanowią najważniejszą grupę bardzo silnych hepatotoksyn wytwarzanych przez cyjanobakterie (sinice), zamieszkujące wody słodkie i słonawe, i które stanowią przez to duże zagrożenie dla zwierząt i ludzi, szczególnie w czasie tzw. zakwitu wód [Dawson 1998, Łukomska 2002]. Przy najmniej w przypadku mikrocystyn i nodularyn wiadomo, że występowanie *N*-metylodehydroaminokwasu nie jest niezbędne w zachowaniu toksyczności tych związków [Łukomska 2002, Lindvall 1997]. Oznacza to jednak, że będą miały wpływ na preferencje konformacyjne cyklicznych peptydów, w których skład wchodzi.

Planowane metody i narzędzia badawcze

Najprostszym układem aminokwasowym, w którym można badać oddziaływania krótkiego zasięgu, jest układ dwuamidowy, naśladujący aminokwas włączony w łańcuch peptydowy. Założono wobec tego badanie właściwości konformacyjnych modeli $AcMe-\Delta Xaa-NHMe$ (rys. 2) takich reszt aminokwasowych jak: *N*-metylodehydroalanina, (*Z*)-*N*-metylodehydrobutyryna, (*E*)-*N*-metylodehydrobutyryna, *N*-metylodehydrowalina, (*Z*)-*N*-metylodehydrofenyloalanina, (*E*)-*N*-metylodehydrofenyloalanina; które będą wykonywane następującymi metodami:

1. Synteza modeli do badań,
2. Badanie konformacji w ciele stałym (dyfrakcja promieni Roentgena),
3. Badanie konformacji w roztworze w rozpuszczalnikach o różnej polarności z wykorzystaniem metod spektroskopii w podczerwieni i magnetycznego rezonansu jądrowego,
4. Badanie preferencji konformacyjnych metodami obliczeniowymi (ab initio i DFT),
5. Porównanie preferencji konformacyjnych obliczonych z danymi eksperymentalnymi.

Innowacyjność oraz przydatność dla rozwoju regionu

Projekt ten jest kontynuacją mojej pracy magisterskiej. Badania teoretyczne właściwości konformacyjnych *N*-metylodehydroalaniny, pierwszej w szeregu homologicznym *N*-metylodehydroaminokwasów, wykazały, że reszta ta posiada odmienne właściwości konformacyjne niż jej niemetylowany analog, dehydroalanina oraz nasycony analog, *N*-metyloalanina. *N*-metylodehydroalanina posiada bardzo dużą swobodę konformacyjną, jest giętka [Macedowska 2006], przez co może lepiej dopasowywać się np. do miejsc aktywnych enzymów. Preferencje konformacyjne *N*-metylodehydroaminokwasów nie zostały dotąd badane, a wydaje się, że ich właściwości będą mogły zostać wykorzystane do modyfikacji biologicznej aktywności peptydów oraz że w przyszłości znajdą również zastosowanie w tzw. bibliotekach kombinatoryjnych – metodzie wyszukiwania aktywnych biologicznie elementów strukturalnych.

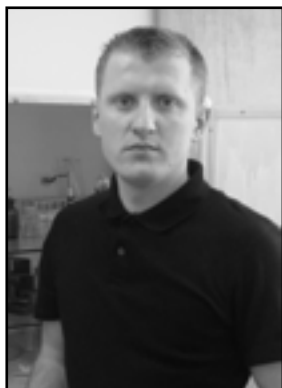
Problem zakwitu cyjanobakterii powszechnie znany jest na świecie. Zanotowano przypadki śmiertelne zatrucia toksynami produkowanymi przez te organizmy. W latach 1994 oraz 2001-2008 masowe zakwity cyjanobakterii (sinic) na Morzu Bałtyckim spowodowały okresowe zamykanie kąpielisk w rejonie Trójmiasta [Mazur-Marzec 2006]. Zakwit sinic jest przyczyną wielu przypadków zatrucia zwierząt lądowych, zwłaszcza psów wypuszczanych podczas spaceru po plaży [Carmichael 2001, Mazur & Pliński 2003]. Symptomy zatrucia obserwuje się w ciągu paru godzin od kontaktu z toksynami wytwarzanymi przez sinice, a niektóre zwierzęta umierają na skutek krwotoku z wątroby [Nehring 1993].

Problem zakwitów wód jest także naszym regionalnym problemem. Znane na naszym terenie Jeziora Turawskie są zaliczane do najnieczystszych sztucznych zbiorników w kraju. Są bardzo atrakcyjnym rejonem turystycznym. Jednak od lat najbardziej znanym problemem związanym z funkcjonowaniem zbiornika Turawskiego jest tzw. „zakwit wód” będący wynikiem obecności zbyt wielu związków organicznych w wodzie, głównie związków azotowych i fosforowych, pochodzących z nawozów sztucznych i detergentów. W takiej sytuacji, w jeziorze zaczynają się intensywnie rozwijać, takie organizmy jak glony czy sinice, wśród których dominują *Microcystis aeruginosa* i *Anabena flos-aquae*. Kontakt z wodą w czasie zakwitów może powodować: wysypkę naskórki, gorączkę, wymioty, biegunkę i zapalenie wątroby. W związku z czym, kąpieliska zostają zamykane, a najbardziej cierpi na tym turystyka [www.szczedrzyk.ozimek.net.pl].

Literatura cytowana

- [1] Bevan K, Davies JS, Hall MJ, Hassall CH, Morton RB, Phillips DA, Ogiwara Y, Thomas WA. (1970) *Experientia*; **26**: 122.
- [2] Bovy PR, O'Neal JM, Olins GM, Patton DR, McMohan EG, Palomo M, Koepke JP, Salles KS, Trapani AJ, Smits GJ, McGraw DE, Hutton WC. (1990) *J. Med. Chem.*; **33**: 1477.
- [3] Carmichael WW, *Human and Ecological Risk Assessment* 2001, 7, 1393.
- [4] Chauhan VS, Ratanmani J. (1996) *Biopolymers (Peptide Science)*; **40**: 105.
- [5] Cody WL, He JX, Reilly MD, Hallen SJ, Walker DM, Reyner EL, Stewart BH, Doherty AM. (1997) *J. Med. Chem.*; **40**: 2228.
- [6] Corbaz R, Ettliger L, Gäumann E, Keller-Schierlein W, Kradolfer F, Neipp L, Prelog V, Reusser P, Zähler H. (1957) *Helv. Chim. Acta*; **23**: 199.
- [7] Crisma M, Formaggio F, Toniolo C, Yoshikawa T, Wakamiya T. (1999) *J. Am. Chem. Soc.*; **121**: 3272.
- [8] Culvenor CCJ, Edgar EJ, Mackay MF, Gorst-Allman CP, Marasas WFO, Steyn PS, Vlegaar R, Wessels PL. (1989) *Tetrahedron*; **45**: 2351.
- [9] Dawson RM. (1998) *Toxicon*; **36**: 953.
- [10] Durbin RD, Uchytel TF. (1977) *Phytopathology*; **67**: 602.
- [11] English ML, Stammer CH. (1979) [w:] *Peptides* 1978; (red. Siemion IZ, Kupryszewski G.); Wrocław University Press: Wrocław, str. 557.
- [12] Fisher GH, Berryer P, Ryan JW, Chauhan VS, Stammer CH. (1981) *Arch. Biochem. Biophys.*; **211**: 269.
- [13] Fulton ND, Bollenbacher K, Templeton GE. (1965) *Phytopathology*; **55**: 49.
- [14] Gilon C, Dechantsreiter MA, Burkhart F, Friedler A, Kessler H. (2003) [w:] Houben-Weyl, *Methods of Organic Chemistry*, Tom E22c, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, str. 260.
- [15] Givol IL, Abeles RH. (1970) *J. Biol. Chem.*; **245**: 327.
- [16] Imazu S, Shimohigashi Y, Kodama H, Sakaguchi K, Waki M, Kato T, Izumiya N. (1988) *Int. J. Pept. Protein Res.*; **32**: 298.
- [17] Jolad SD, Hoffman JJ, Torrance SJ, Wiedhopf RM, Cole JR, Arora SK, Bates RB, Gargiulo RL, Kriek GR. (1977) *J. Am. Chem. Soc.*; **99**: 8040.
- [18] Joshi RM, Chauhan VS. (2003) [w:] *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl) Tom E22c Synthesis of Peptides and Peptidomimetics* (red. Goodman M. Felix A., Toniolo C.) Georg Thieme Verlag, Stuttgart, str. 636.
- [19] Jung G. (1991) *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*; **103**: 1067.
- [20] Lindvall MK, Pikho PM, Koskinen AMP. (1997) *J. Biol. Chem.*; **272**: 5087.
- [21] Loiseau N, Cavellier F, Noel J-P, Gomis J-M. (2002) *J. Peptide Sci.*; **8**: 335.
- [22] Łukomska J, Kasprzykowski F, Łankiewicz L, Grzonka Z. (2002) *Wiadomości Chemiczne*; **56**: 57.
- [23] Macedowska A, Siodłak D, Rzeszotarska B, *Acta Biochimica Polonica* 2006, 53, 227.
- [24] Mazur-Marzec H, *Wiedza i życie*, 2006, 2, 62.
- [25] Mazur H, Pliński M, *Oceanologia* 2003, 45, 305.

- [26] Nehring S, J. *Plankton Research* 1993, 15, 867.
- [27] Palmer DE, Pattaroni Ch, Nunami K, Chadha RK, Goodman M, Wakamiya T, Fukase K, Horimoto S, Kitazawa M, Fujita H, Kubo A, Shiba T. (1992) *J. Am. Chem. Soc.*; **114**: 5634.
- [28] Pettit GR, Kamano Y, Dufresne C, Cerny RL, Schmidt JM. (1989) *J. Org. Chem.*; **54**: 6005.
- [29] Pietrzyński G, Rzeszotarska R. (1995) *Polish J. Chem.*; 69: 1595.
- [30] Ramagopal UA, Ramakumar S, Sahal D, Chauhan VS. (2001) *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*; **98**: 870.
- [31] Ruegger A, Kuhn M, Lichti H, Loosli H-R, Huguenin R, Quiquerez C, von Wartburg A. (1976) *Helv. Chim. Acta*; **59**: 1075.
- [32] Schmidt U, Lieberknecht A, Wild J. (1988) *Synthesis*; 159.
- [33] Shemyakin MM, Ovchinnikov YA, Ivanov VT, Kiryushun AA, Zhdanov G, Ryabova ID. (1963) *Experientia*; **19**: 56.
- [34] Singh TP, Kaur P. (1996) *Prog. Biophys. Mol. Biol.*; **66**: 141.
- [35] Smith MJ, Kim D, Horenstein B, Nakanishi K. (1991) *Acc. Chem. Res.*; **24**: 117.
- [36] Stonard RJ, Anderson RJ. (1980) *J. Org. Chem.*; **45**: 3687.
- [37] Taniguchi M, Suzumura K, Nagai K, Kawasaki T, Saito T, Takasaki J, Suzuki K, Fujita S, Tsukamoto S. (2003) *Tetrahedron*; **59**: 4533.
- [38] Vijayaraghavan R, Makkar J, Kumar P, Dey S, Singh TP. (2003) *J. Mol. Struct.*; **654**: 103.
- [39] www.szczedrzyk.ozimek.net.pl



Mgr Krzysztof Bisz – III rok studiów
Promotor – dr hab. Krzysztof Kurzak, prof. UO

PROJEKT NAUKOWO–BADAWCZY

Badanie właściwości kompleksów manganu(III) z cztero-donorowymi zasadami Schiffa w roztworach

Słowa kluczowe: absorpcyjne widma elektronowe, związki koordynacyjne, zasady Schiffa, roztwory

Cele projektu

W środowisku naturalnym istnieje wiele enzymów, które biorą udział w reakcjach utleniania. Z tej klasy związków ze względu na swoje właściwości, można wyodrębnić enzymy zawierające Mn(III). Enzymy te biorą udział m.in. w hydrolizie L-argininy, reakcja dysproporcjonowania nadtlenu wodoru, i w jednym z najważniejszych procesów zachodzących w naturze czyli

fotosyntezie, gdzie Mn(III) wchodzi w skład enzymu z ang. *oxygen evolving enzyme* (OCE). Na bazie tych odkryć powstało wiele układów, które miały posiadać zbliżone właściwości katalityczne m.in. kompleksy Mn(III) z ligandami typu salen. W pierwszej połowie 20 wieku zapoczątkowano badania nad zastosowaniem kompleksów z metalami przejściowymi w procesach katalitycznych m.in. w reakcji utlenienia alkenów do epoksydów. W roku 1990 zespoły badawcze pod kierownictwem Jacobsena [1] i Katsuki [2], przeprowadziły równoległe pierwszą selektywną epoksydację alkenów przy użyciu chiralnego katalizatora salenowego Mn(III). Najbardziej znanym produkowanym na skalę przemysłową produktem tej reakcji jest inhibitor proteazy wirusa HIV (Indinavir) [3], którego reakcja otrzymywania katalizowana jest przez katalizator Jacobsena.

W Zakładzie Chemii Nieorganicznej Instytutu Chemii od niedawna zaczęto prowadzić badania nad kompleksami manganu(III) z ligandami typu salen. Głównym celem prowadzonych prac jest synteza i badanie właściwości kompleksów Mn(III) z czterodonorowymi ligandami typu salen pod kątem otrzymania szeregu kompleksów o zmodyfikowanej budowie. Modyfikacja struktury liganda prawdopodobnie będzie wpływać na zmianę właściwości sfery koordynacyjnej jonu centralnego, zmianę symetrii w zależności od koordynującego rozpuszczalnika lub zmian oddziaływań wiążących. Główna technika stosowana w badaniach to absorpcyjna spektroskopia elektronowa w roztworach. Widma elektronowe dostarczają informacji o oddziaływaniach danego związku z rozpuszczalnikiem i równowagach zachodzących w danym roztworze. Na podstawie wyznaczonych energii przejść, możliwe jest obliczanie parametrów pola ligandów, które opisują właściwości koordynacyjne kompleksu.

Przedstawiany, projekt jest kontynuacją badań realizowanych, w Zespole badawczym Prof. K. Kurzaka w przeciągu, ostatnich kilkunastu lat z takimi metalami przejściowymi, jak Co(II), Ni(II) i Cu(II), które zaowocowały 2 pracami doktorskimi i kilkunastoma publikacjami w czasopiśmie międzynarodowych.

Planowane metody i narzędzia badawcze

Najprostszym układem który poddano badaniom właściwości fizyko-chemicznych był kompleks Mn(salen)Cl. Realizacja pracy badawczej będzie wykonywana z wykorzystaniem odpowiednich narzędzi w następujących etapach::

1. Synteza kompleksów manganu (III) z ligandem typu salen w reakcji substytucji z wykorzystaniem kompleksu metalu i ligandu organicznego,
2. Analiza elementarna, widma w podczerwieni (FTIR) i magnetycznego rezonansu jądowego (NMR),
3. Ustalenie struktury krystalicznej na podstawie danych krystalograficznych (CCDC) lub z pomiarów rentgeno-strukturalnych (w układach mono-krystalicznych),
4. Pomiar i analiza absorpcyjnych widm elektronowych UV-VIS.

Opisane metody stosuje się do identyfikacji i charakterystyki fizykochemicznej badanych układów. Podstawowym źródłem informacji o strukturze związków kompleksowych w roztworach jest absorpcyjna spektroskopia elektronowa. W celu uzyskania pełnego obrazu właściwości koordynacyjnych ligandów (zasad Schiffa), oraz interpretacji widm elektronowych roztworów kompleksów o niskich symetriach, niezbędne będzie wykorzystanie modeli: kąтового nakładania (AOM) i/lub pola krystalicznego (LFM). Wiąże się to z wykonaniem obliczeń komputerowych.

Innowacyjność oraz przydatność dla rozwoju regionu

Projekt ten jest kontynuacją mojej pracy magisterskiej wykonywanej w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Instytutu Chemii. Badano zmiany właściwości fizykochemicznych kompleksów wraz ze modyfikacją struktury liganda. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono wzrost intensywności przejść elektronowych *d-d* wraz ze zmianą struktury liganda, co można tłumaczyć różnicami geometrii chromoforu w powiązaniu z którą następuje zmiana energii

przejsć elektronowych w jonie centralnym. Badania tego typu mogą zostać wykorzystane w modyfikacji kompleksów z innymi ligandami, które mogą zostać wykorzystane do otrzymania nowych kompleksów o potencjalnym

Głównym celem projektu jest wzmocnienie pozycji Uczelni i przygotowanie ich do odegrania kluczowej roli w procesie tworzenia konkurencyjnej gospodarki regionalnej oraz wykorzystanie aktywnych środowisk naukowych i ich potencjału intelektualnego do rozwoju gospodarczego i społecznego województwa.

Literatura cytowana

- [1] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson and E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1990, 2801.
 [2] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto and T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1990, 7345.
 [3] C. H. Senanayake, G. B. Smith, K. M. Ryan, L. E. Fredenburgh, J. Liu, F. E. Roberts, D. L. Hughes, R. D. Larsen, T. R. Verhoeven and P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 1996, 3271.



Mgr Tomasz Dużak – III rok studiów
 Promotor: prof. dr hab. Włodzimierz Olijnyk

PROJEKT NAUKOWO BADAWCZY

Synteza i krystalochemia kompleksów miedzi(I) z nienasyconymi alkilosilanami i alkilosiloksanami

Słowa kluczowe projektu: metale d^{10} , allilosiloksany, krystalochemia kompleksów

Cel projektu

W ostatnim czasie nienasycone związki krzemoorganiczne coraz częściej są wprowadzane jako ligandy w układy koordynacyjne. π -Oddziaływanie ($M-(C=C)$) z centrami metalicznymi d^{10} (M) t.j. Cu(I), Ag(I), Ni(0), Pd(0), Pt(0) skutkuje wygenerowaniem nowych właściwości tych związków, między innymi katalitycznych. Ponadto ich występowanie w roli produktów pośrednich daje sposobność do wielu użytecznych, syntetycznych transformacji substratów organicznych.

Reakcje katalityczne z udziałem tychże związków mają charakter heterogeniczny, co niesie ze sobą ograniczenia powiązane z powierzchnią aktywną katalizatora a także szybkością dyfuzji. Poprzez zakotwiczenie katalizatora na nośniku jego parametry mogą ulec optymalizacji. Wśród interesującej mnie grupy związków kompleksowych dokonano

osadzenia winylosilanu na żelu silikonowym [1]. Bazując na informacjach zaczerpniętych z właściwości pokrewnych immobilizowanych alliloksylanów [2] wnioskować można, że zakotwiczone winylosilany mogą selektywnie oddziaływać z metalami przejściowymi powodując ich wiązanie (wychwył) i w ten sposób tworzyć efektywniejsze układy katalityczne.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty podejmę próbę syntezy kompleksów Cu(I), a także w celach porównawczych Ag(I), Pd(0), Ni(0), zawierających ligandy w postaci allilo- lub winylopodstawionych silanu oraz oligosiloksanów. W moich planach jest także synteza ligandów fluorosilanowych będących bardzo ciekawymi związkami ze względu na występowanie w ich strukturze silnych wiązań wodorowych, co może doprowadzić do znaczących zmian strukturalnych. Dotychczas nie doniesiono o tego rodzaju strukturach krystalicznych.

Planowane metody i narzędzia badawcze

Kompleksy będą zsyntezowane z użyciem różnych metod w zależności od właściwości reagentów:

- bezpośrednie oddziaływanie związków metali d^{10} z nienasyconymi ligandami krzemooorganicznymi, np. $\text{AgSbF}_6 + \text{Si}(\text{All})_4$
- wymiana ligandów w prekursorach kompleksów, np. $[\text{Cu}(\text{ACN})_4][\text{BF}_4] + \text{Si}(\text{All})_4$,
- heterofazowa reakcja synproporcjonowania $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0 \rightarrow 2\text{Cu}^+$ w roztworze liganda,
- homofazowa redukcja $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ w roztworze liganda np. za pomocą chlorku cyny(II),
- wymiana anionów, np.:
 $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + \text{DWTMSO} + \text{HBF}_4 \rightarrow \text{AgBF}_4 \cdot \text{DWTMSO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- elektrochemiczna synteza na miedzianych elektrodach z zastosowaniem prądu zmiennego w środowisku rozcieńczonego liganda (dotyczy tylko miedzi).

Wszystkie kompleksy będą badane metodą dyfrakcji rentgenowskiej (dyfraktometr rentgenowski KUMA KM-4).

Uzyskane dane dyfrakcyjne pozwalają ustalić podstawowe informacje, tj. grupa dyfrakcyjna, parametry komórki elementarnej, pozycje atomowe, czynniki cieplne dające podstawowe informacje o długości wiązań, kątach torsyjnych i walencyjnych przekładających się na ważne wnioski dotyczące odkształcenia sfery koordynacyjnej metalu, efektywności oddziaływania $\text{M}-(\text{C}=\text{C})$, konformacji nienasyconego liganda jak i oligosiloksanowego fragmentu.

Ponadto w przypadku zakotwiczenia otrzymanych kompleksów na żelu silikonowym wykorzystam metodę NMR (spektrometr NMR Bruker Ultrashield 400 MHz) oraz IR (spektrometr PU 9804) i na podstawie otrzymanych widm ustalę czy immobilizacja faktycznie zachodzi. Metoda ta jest także uzupełnieniem w charakterystyce kompleksów z udziałem winylosilanów.

Na tym etapie pracy otrzymałem trzy kompleksy w postaci monokryształów (tab. 1)

Kompleks	Grupa przestrzenna	Parametry komórki	Objętość, Z
$[\text{Cu}_5\text{Cl}_5(\text{TAS})]$	$P\ 2_1/n$	$a=12.292(3)\ \text{Å}$ $b=12.083(3)\ \text{Å}$ $c=13.356(3)\ \text{Å}$ $\beta=90.19(3)^\circ$	$V=1983.7(8)\ \text{Å}^3$ $Z=4$
$[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{DWTMSO})_4]$	$P\bar{4}$	$a=10.2330(2)\ \text{Å}$ $c=7.6877(3)\ \text{Å}$	$V=805.0(4)\ \text{Å}^3$ $Z=1$
$[\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{DWTMSO})_4]$	$P\bar{4}$	$a=10.2633(1)\ \text{Å}$ $c=7.9514(3)\ \text{Å}$	$V=837.6(3)\ \text{Å}^3$ $Z=1$

Tabela 1. Krystalograficzne dane zbadanych kompleksów

Innowacyjność oraz przydatność dla rejonu

W literaturze znajdziemy artykuły donoszące o katalitycznych reakcjach t.j.: silylokupracja allenów dająca możliwość otrzymania allilosilanów z różnymi podstawnikami [3], alkirowanie aminokwasów jako droga do syntezy (E)-olefinodipeptydów [4], allilacja związków karbonylowych [5], synteza trzeciorzędowych silylopodstawionych amin o trzech różnych podstawnikach [6]. Poza katalitycznym wykorzystaniem kompleksy Cu(I) z oligomerami alkenylosiloksanowymi odznaczają się unikatowymi właściwościami termicznymi. Otóż poddane ogrzewaniu w temperaturze 350°C ulegają rozkładowi, w wyniku którego powstaje jakościowa, cienka warstwa metalicznej miedzi [7]. Trwają prace w tej dziedzinie gdyż istnieją szanse na potencjalne zastosowanie w nanotechnologii:

- π -Kompleksy Ni(0), Pd(0) i Pt(0) z nienasyconymi ligandami krzemoorganicznymi stanowią np. jedne z produktów pośrednich wykorzystywanych w syntezie wysoce stereokontrolowanych *E* i *Z* allilosilanów [8], czy występują w takich procesach jak regioselektywna transformacja pochodnych trimetylosilanylobutenolu [9], synteza *Z*-tamoxifenu – leku używanego w profilaktyce leczenia raka piersi [10]. Kompleks Pt to chociażby powszechnie stosowany w reakcjach hydrosilylowania katalizator Karstedta:
- Kompleksy metali d^{10} na niskim stopniu utlenienia łatwo ulegają wymianie ligandów. Na tej podstawie mogą być wykorzystywane jako sensory małych cząsteczek, np. amoniaku, CO czy zanieczyszczeń udziałem siarki – zastosowanie w ekologii, co na pewno dotyczy naszego industrialnego regionu.

Literatura

- [1] C. A. Fyfe, J. Niu. *Macromol.* **1995**, 28, 3894–3897.
- [2] I. M. El-Nahhal, N. M. El-Ashgar. *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 2861–2886.
- [3] A. N. Barbero, F. J. Pulido. *Acc. Chem. Res.*, **2004**, 37, 817–825.
- [4] C. E. Masse, B. S. Knight, P. Stavropoulos. *J. S. Panek J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6040–6047.
- [5] T. Kamei, K. Fujita, K. Itami, J. Yoshida. *Org. Lett.*, **2005**, 7, 214725–4728.
- [6] M. Kozuka, T. Tsuchida, M. Mitani. *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 4527–4530.
- [7] J. Rickerby, A. Simon, Ch. Jaynes, T. J. Morgan, J. H. G. Steinke. *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 2489–2498.
- [8] R. Sawaki, Y. Sato, M. Mori. *Org. Lett.*, **2004**, 6, 71131–1133.
- [9] I. Macsa'ri, E. Hupe, K. J. Szabo. *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 9547–9556.
- [10] H. Prasad. *Resonance*, **2002**, 48–64.



Mgr Justyna Grondys – III rok studiów

Promotor: prof. dr hab. inż. Barbara Rzeszotarska

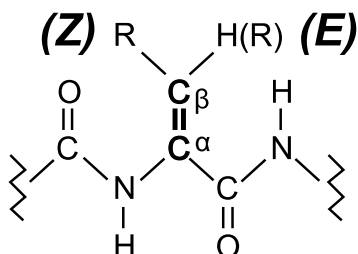
PROJEKT NAUKOWO-BADAWCZY

Badanie właściwości konformacyjnych β -metylodehydroaminokwasów

Słowa kluczowe: dehydroaminokwas, depsiptyd, fomalid, aspartam

Cele projektu

Dehydroaminokwasy pełnią istotną rolę w badaniach relacji między strukturą a aktywnością biologiczną peptydów. Hybrydyzacja sp^2 atomów węgla w pozycji α i β oraz możliwość sprzężenia π -elektronowego pomiędzy wiązaniem podwójnym $C^\alpha=C^\beta$ a flankowymi wiązaniami amidowymi decydują o konformacyjnych właściwościach reszt dehydroaminokwasowych i czynią z nich atrakcyjne narzędzie w badaniach konformacyjnych [Pietrzyński 1995] oraz w modyfikacjach biologicznej aktywności peptydów [English 1979, Joshi 2003].

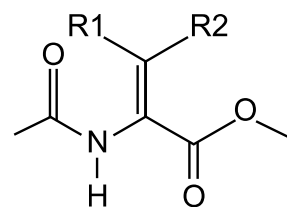


Istotną metodą modyfikacji peptydów jest także zastępowanie wiązania amidowego wiązaniem estrowym. Klasą takich związków

są depsiptydy wykazujące szeroką aktywność biologiczną jak: przeciwwirusową, przeciwzapalną, przeciwgrzybiczną, a szczególnie przeciwnowotworową, co stanowi w dzisiejszych czasach ogromną zachętę do tego, aby prowadzić badania nad tego typu układami [Ballard 2002].

Połączenie dehydroaminokwasu i depsiptydu znane jest przyrodzie. Ester dehydrobutyryny występuje w fomalidzie, cyklicznej toksynie produkowanej przez grzyb *Phoma lingan* [Pedras 2000]. Co istotne, fomalid jest następnym przykładem znaczenia izomeryzacji Z/E dehydroaminokwasów. W tym przypadku, izomer E jest aktywny biologicznie, podczas gdy izomer Z nie wykazuje toksyczności. Jak dotąd nie ukazała się w literaturze żadna praca dotycząca właściwości konformacyjnych estrów dehydroaminokwasów.

Aspartam jest dipeptydem zawierającym ester metylowy fenyloalaniny. Badania polegające na zastępowaniu tej reszty β -metylofenyloalaniną wykazały, że położenie łańcucha bocznego ma duże znaczenie gdyż wpływa na oddziaływanie z receptorem smaku, a co za tym idzie na



poczucie słodkości [Avenoza 2002]. Rysująca się współpraca pomiędzy naszym zespołem a Uniwersytetem w Saragossie będzie polegać na wykorzystaniu dehydroaminokwasów ponieważ blokują położenie podstawnika w pozycji Z lub E. Wchodząc w nurt tych badań należałoby opisać właściwości konformacyjne estru metylowego Z/E β -metylodehydrofenyloalaniny. Przykład fomalidu i pochodnych aspartamu pokazuje, że estry dehydroaminokwasu posiadające grupę metylową w pozycji beta mogą mieć potencjalnie nowe, specyficzne właściwości konformacyjne.

Celem badań jest analiza preferencji konformacyjnych połączenia w jednej cząsteczce α,β -dehydroaminokwasu i wiązania estrowego od strony C-końca (Δ Xaa-OMe) (rys 2). Istotnym elementem będzie również określenie wpływu położenia podstawnika metylowego w pozycji beta.

Literatura

- [1] Avenoza A, París M, Peregrina M, Alías M, López M, Garcia J, Cativiela C. (2002) *Tetrahedron*; 58, 4889.
- [2] Ballard CE, Yu H, Wang B (2002) *Recent Developments in Depsipeptide Research*. *Curr. Med. Chem.*; 9, 471.
- [3] English ML, Stammer CH. (1979) [w:] *Peptides 1978*; (red. Siemion IZ, Kupryszewski G.); Wrocław University Press: Wrocław, str. 557.
- [4] Joshi RM, Chauhan VS. (2003) [w:] *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl) Tom E22c Synthesis of Peptides and Peptidomimetics* (red. Goodman M. Felix A., Toniolo C.) Georg Thieme Verlag, Stuttgart, str. 636.
- [5] Pedras M, Biesenthal C. (2000) *Plant Cell Reports*; 19, 1135
- [6] Pietrzyński G, Rzeszotarska R. (1995) *Polish J. Chem.*; 69, 1595.

Planowane metody i narzędzia badawcze

Przedmiotem mojej planowanej pracy będzie zbadanie właściwości konformacyjnych reszt (Z)-dehydrobutyryny, (E)-dehydrobutyryny, dehydrowaliny, a także (Z)- oraz (E)- β -metylodehydrofenyloalaniny z wiązaniem estrowym od strony C-końca. Dodatkowo poddane będą bardziej szczegółowej analizie reszty Z/E dehydrobutyryny oraz dehydrowaliny, które są najmniej zbadane spośród dehydroaminokwasów. Elementem łączącym wszystkie wymienione związki jest grupa metylowa w pozycji beta i stąd roboczy temat β -metylodehydroaminokwasu.

Najprostszym układem aminokwasowym, w którym można badać oddziaływania krótkiego zasięgu, jest układ amidowo-estrowy oraz dwuamidowy, naśladujący aminokwas włączony w łańcuch peptydowy.

Założono wobec tego badanie właściwości konformacyjnych następujących modeli:

- Δ Xaa-OMe (rys. 2) takich reszt aminokwasowych jak: (Z)-dehydrobutyryna, (E)-dehydrobutyryna, dehydrowalina, (Z)- β -metylodehydrofenyloalanina, (E)- β -metylodehydrofenyloalanina;
- Δ Xaa takich reszt aminokwasowych jak: (Z)-dehydrobutyryna, (E)-dehydrobutyryna, dehydrowalina;

Badania będą realizowane według następującego planu:

1. Synteza modeli do badań,
2. Badanie konformacji w ciele stałym (dyfrakcja promieni Rentgena),
3. Badanie konformacji w roztworze w rozpuszczalnikach o różnej polarności z wykorzystaniem metod spektroskopii w podczerwieni i magnetycznego rezonansu jądrowego,
4. Badanie preferencji konformacyjnych metodami obliczeniowymi (ab initio i DFT),
5. Porównanie preferencji konformacyjnych obliczonych z danymi eksperymentalnymi.

Metodologia badań oraz syntezy modeli dehydroaminokwasów jest mi znana. Zapoznałam się z nią podczas mojej pracy magisterskiej.

Innowacyjność oraz przydatność dla rozwoju regionu

Fomalid jest odpowiedzialny za jedną z głównych chorób rzepaku, szczególnie rzepaku kanadyjskiego – canola, którego produkcja jest rzędu 10 mln ton rocznie i którego uprawa jest jedną z najbardziej opłacalnych w Ameryce Północnej. Grzyb *Phoma lingam* a właściwie jego toksyna fomalid, jest głównym pasożytem tej rośliny powodując istotne straty w plonach. Rzepak jest jedną z głównych roślin uprawnych Opolszczyzny. W związku z narastającym obecnie zainteresowaniem biopaliwami, szczególnie estrami uzyskiwanymi z oleju rzepakowego, badania prowadzące do głębszego zrozumienia istoty działania toksyn pasożytniczych grzybów rzepaku wydają się mieć istotne znaczenie.

Aspartam jest masowo stosowany jako słodzik do produktów dietetycznych (zwłaszcza napojów niskokalorycznych). Jest też dostępny w formie tabletek, które można stosować zamiast cukru, pod kilkudziesięcioma nazwami handlowymi (m.in: NutraSweet, Equal, Sugar Free, Canderel). Jest też stosowany przez diabetyków (chorych na cukrzycę). Atrakcyjność aspartamu jako słodzika wynika z faktu, że jest on ok. 180 razy bardziej słodki od cukru i przy tym jego kaloryczność, przy stężeniach dających wrażenie słodczy jest niemal zerowa. Smak aspartamu nie jest identyczny ze smakiem zwykłego cukru. Słodycz aspartamu jest odczuwana wolniej od słodczy cukru, dłużej jednak jest zachowywana w ustach. Dobre efekty daje kombinacja aspartamu z innym słodzikiem acesulfamem, która przy odpowiednich proporcjach jest nieodróżnialna dla większości ludzi od smaku cukru.

Preferencje konformacyjne estrów dehydroaminokwasów nie zostały dotąd zbadane, a wydaje się, że ich właściwości będą mogły zostać wykorzystane do modyfikacji biologicznej aktywności peptydów oraz że w przyszłości znajdą również zastosowanie w tzw. bibliotekach kombinatoryjnych – metodzie wyszukiwania aktywnych biologicznie elementów strukturalnych.



Mgr Katarzyna Koprek – III rok studiów
Promotor: dr hab. Krzysztof Kurzak, prof. UO

PROJEKT NAUKOWO-BADAWCZY

Badanie właściwości kompleksów oksowanadu(IV) z cztero-donorowymi zasadami Schiffa w roztworach

Słowa kluczowe: kompleks oksowanadu(IV), zasada Schiffa, spektroskopia UV-VIS, związki koordynacyjne

Cele projektu

Układy metali z zasadami Schiffa mogą stać się związkami o potencjalnie bardzo dużych zastosowaniach praktycznych pod warunkiem, że bardzo dobrze poznamy ich właściwości spektralne. Dlatego obecnie stosuje się bardzo wiele metod badawczych, szczególnie spektroskopowych, aby pozyskać informacje zarówno na temat charakterystyk oraz mechanizmów tworzenia izomerów, jak i różnych własności układów fotochromowych. Pomiary te można wykonać w funkcji różnych parametrów. Istotne znaczenie ma określenie kinetyki procesu zabarwienia a także zbadanie wpływu warunków zewnętrznych - rodzaj rozpuszczalnika, który może modyfikować własności badanych układów.

Celem projektu badawczego jest zbadanie właściwości koordynacyjnych wybranych zasad Schiffa w kompleksach z metalami przejściowymi w roztworach, tj. poznanie ich zmian pod wpływem środowiska (rozpuszczalniki) oraz w skutek modyfikacji w budowie liganda (wpływ różnych podstawników).

Otrzymane i zbadane pod względem właściwości kompleksy mogą mieć szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach życia. Możliwości zastosowań kompleksów wykazujących właściwości fotochromowe dzieli się zwykle na dwie kategorie: 1) te, w których wykorzystano zmiany widm absorpcji lub emisji – optyczny zapis informacji, materiały o zmiennej transmisji, farby, kosmetyki, 2) te, w których wykorzystano zmiany innych właściwości fizycznych lub chemicznych – soczewki fotochromowe. Inne potencjalne zastosowanie otrzymanych związków może być pomocne w rozwiązywaniu problemów związanych z procesami zachodzącymi w przyrodzie. Biologiczne znaczenie kompleksów z zasadą Schiffa to zdolność do odwracalnego przyłączania tlenu, zastosowanie ich w wielu reakcjach utleniania i redukcji, wykorzystanie jako katalizatory w reakcjach utlenienia fenoli, indoli, amin i innych substancji, np. kompleks miedzi(II) z trój-donorową zasadą Schiffa stanowi nieenzymatyczny model witaminy B6 o działaniu przeciwzapalnym i przeciw-bakteryjnym. Inne kompleksy, np. niklu(II), kobaltu(II), cynku(II) z dwu-donorowymi zasadami Schiffa wykazują silne właściwości inhibicyjne dla niektórych grzybów. Same ligandy odgrywają natomiast kluczową rolę w chemii bioorganicznej jako produkty reakcji enzymatycznych.

Przedstawiany projekt jest kontynuacją badań realizowanych w zespole badawczym Prof. K. Kurzaka w przeciągu ostatnich kilkunastu lat z takimi metalami przejściowymi, jak Co(II), Ni(II) i Cu(II), które zaowocowały 2 pracami doktorskimi i kilkunastoma publikacjami w czasopiśmie międzynarodowych.

Literatura

- [1] I. Kuźniarska-Biernacka, *Spektrochemiczne właściwości kompleksów miedzi(II) i kobaltu(II) z zasadami Schiffa w roztworach*. Praca doktorska, Politechnika Wroclawska, Wrocław 2000.
- [2] A. Gonciarz, *Właściwości spektrochemiczne kompleksów niklu(II) z wybranymi cztero-donorowymi zasadami Schiffa w roztworach*. Praca doktorska, Akademia Podlaska, Siedlce 2007.
- [3] K. Kurzak, *Studies on computer analysis of optical spectra in solutions*, *Wiadomości Chemiczne*, **45** (1991) 425-437.
- [4] K. Kurzak, I. Kuźniarska-Biernacka, *Studies on solution UV-vis spectroscopy of transition metal complexes with Schiff bases*, *Wiadomości Chemiczne*, **55** (2001) 913-931.

Planowane metody i narzędzia badawcze

Podstawową metodą stosowaną w badaniach nad kompleksami jest absorpcyjna spektroskopia elektronowa. W badaniach geometrycznej i elektronowej struktury kompleksów metali odgrywa ona bardzo ważną rolę. Jednak z konturu widma doświadczalnego nie można wprost odczytać charakteru danego układu. Analiza widm, głównie oparta na konturze doświadczalnym nie określa precyzyjnie parametrów pasm elektronowych charakteryzujących dany typ kompleksu; nie wyjaśnia energii przejść dla poszczególnych pasm, ich intensywności oraz ocenę typu przejścia. Ze względu na brak wyizolowanych maksimum odpowiadających przejściom d-d, oraz efektu silnego przesłonięcia pasm d-d przez pasma CT i IM do interpretacji widm elektronowych roztworów związków kompleksowych oksowanadu(IV) konieczne jest zastosowanie technik obliczeniowych. Dzięki nim można poprawnie określić liczbę przejść elektronowych czy parametrów pasm odpowiadających tym przejściom. Widmo doświadczalne jest sumą szeregu mniej lub bardziej nakładających się pasm. Zastosowanie technik komputerowych do interpretacji takich widm związane jest z następującymi zagadnieniami [1]:

- Gaussowskiej analizy złożonego konturu spektralnego w celu uzyskania dokładnych położenia pasm absorpcyjnych, odpowiadających przejściom d-d (spinowo dozwolonych i wzbronionych)
- Wyznaczenia wartości parametrów pola ligandów (CFP [2] – model pola krystalicznego i/lub AOM – model kąтового nakładania) biorąc pod uwagę realną symetrię układu.

Taka interpretacja widm roztworów daje rezultaty zbliżone do osiągniętych z wykorzystaniem drogiej i skomplikowanej w/w technik pomiarowych. Na podstawie wyznaczonych energii przejść możliwe jest obliczenie parametrów pola krystalicznego (CFP) i/lub kąтового nakładania (AOM), które opisują właściwości koordynacyjne form kompleksowych.

Otrzymanie wybranych kompleksów i potwierdzenie ich składu następuje metodą analizy elementarnej i pomiarów fizykochemicznych. Pomiar widm roztworów badanych związków, wykonywane są za pomocą spektrofotometru NIR UV-VIS. Rozkłady widm na pasma składowe wykonuje się metodą CFP.

Literatura:

- [1] K. Kurzak, *Wiadomości Chemiczne* 45 (1991) 425
- [2] A. Bartecki, J. Sołtowski, K. Kurzak, *Comput. Enhanced Spectrosc. (CES)*, 1 (1983) 31

Innowacyjność oraz przydatność dla rozwoju regionu

Najbliższa przyszłość należeć będzie do elektronowo-optycznych systemów hybrydowych, w których przetwarzanie będzie nadal elektronowe, a przesyłanie i zapis informacji – optyczne. Dlatego obecnie trwają intensywne poszukiwania zarówno nowych materiałów, jak i nowych zjawisk oraz procesów, które mogłyby zostać wykorzystane do tych celów. Takimi materiałami potencjalnie mogą być badane w pracy kompleksy z zasadami Schiffa. Ich otrzymanie i zbadanie może posłużyć do rozwoju regionu w tych dziedzinach, ale i nie tylko. Kompleksy te służą jako katalizatory w różnych reakcjach utleniania i redukcji.

Celem pracy badawczej jest także wzmocnienie pozycji Uczelni i przygotowanie do odegrania kluczowej roli w procesie tworzenia konkurencyjnej gospodarki regionalnej jak również modernizacja i poprawa infrastruktury badawczo-rozwojowej województwa opolskiego.



Mgr Anna Pietruszka – III rok studiów
Promotor: prof. dr hab. inż. Krystyna Czaja

PROJEKT NAUKOWO-BADAWCZY

Katalizatory postmetalocenowe immobilizowane na nośniku nieorganicznym – synteza i charakterystyka w polimeryzacji etylenu

Słowa kluczowe: katalizatory, nośnik, polimeryzacja etylenu, właściwości polietylenu

Cele projektu

Choć trwa światowy wyścig nad opracowaniem nowych katalizatorów postmetalocenowych do polimeryzacji i kopolimeryzacji etylenu jednak w ogromnej większości prace te dotyczą katalizatorów homogenicznych [np. 1-5]. Zaledwie kilka z nich odnosi się do katalizatorów nośnikowych [6-10], a tylko takie mogą znaleźć zastosowanie w procesach przemysłowych. Należy również podkreślić, że brak jest w literaturze systematycznych opracowań, które w sposób kompleksowy wyjaśniałyby rolę nośnika w polimeryzacji olefin z udziałem katalizatorów postmetalocenowych.

W zespole Wydziału Chemii UO prowadzone są również badania z udziałem najnowszej grupy katalizatorów postmetalocenowych. Dotychczasowe wyniki badań z udziałem salenowych kompleksów Ti, V, Zr pokazały, iż w zależności od składu układu katalitycznego i warunków polimeryzacji można otrzymywać produkty o bardzo zróżnicowanej masie molowej (od oligomerów do PE-UHMW) i różnym jej rozkładzie oraz różnym udziale rozgałęzień (od polietylenu liniowego do bardzo rozgałęzionego). Okazuje się jednak, że katalizatory te charakteryzują się niestety małą aktywnością katalityczną w procesach polimeryzacji

uniemożliwiająca ich przemysłową aplikację. Dotychczasowe wstępne badania wskazują na znaczne zwiększenie efektywności tych układów poprzez zakotwiczenie kompleksu na odpowiednim nośniku. Z danych literaturowych i naszych dotychczasowych doświadczeń z nośnikowymi katalizatorami metaloorganicznymi wynika ponadto, że zakotwiczenie kompleksu metalu na nośniku w istotny i trudny do przewidzenia sposób zmienia właściwości katalityczne układu w stosunku do beznosnikowych odpowiedników, co czyni koniecznym przeprowadzenie badań w tym zakresie.

W ramach niniejszego projektu, dla wybranych kompleksów V, Ti i Zr z różnymi przestrzennie rozbudowanymi ligandami planuje się zbadanie relacji między składem układu katalitycznego (rodzaj nośnika i warunki jego preparacji, struktura kompleksu i rodzaj glinoorganicznego kokatalizatora) a aktywnością i stabilnością układu katalitycznego oraz fizyko-chemicznymi oraz morfologicznymi właściwościami produktów.

Celem projektu jest opracowanie składu i warunków syntezy nowej generacji immobilizowanych na nośniku katalizatorów postmetalocenowych, aktywnych w polimeryzacji etylenu oraz porównawcza analiza właściwości produktów polimeryzacji otrzymanych z udziałem opracowanych układów nośnikowych i ich beznosnikowych odpowiedników.

Literatura:

- [1] Artykuły w książce „*Beyond Metallocenes. Next-Generation polymerization Catalysts*” A.O.Patil, G.G. Hlatky (Eds.), ACS Symposium Series 857, American Chemical Society, Washington, DC, (2003)
- [2] Artykuły w książce „*Late Transition Metal Polymerization Catalysis*” B. Rieger, L. Saunders Baugh, S. Kacker, S. Striegler (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim (2003)
- [3] S. Matsui, T. Fujita, *Catalysis Today* (66), 63-73 (2001)
- [4] J.C. Jenkis, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* (126), 5827-5842 (2004)
- [5] T. Hu, L-M. Tag, X-F. Li, Y-S. Li, N-H. Hu, *Organometallics* (24), 2628-2632 (2005)
- [6] J.R. Severn, J.C. Chadwick, V. Van Axel Castelli, *Macromolecules* **37**, 6258-6259 (2004)
- [7] Z. Ye, H. Alsyouri, S. Zhu, Y.S. Lin, *Polymer* **44**, 969-980 (2003)
- [8] I.S. Paulino, U. Schuchardt, *Catalysis Communications* **5**, 5-7 (2004)
- [9] X. Xue, X. Yang, Y. Xiao, Q. Zhang, H. Wang, *Polymer* **45**, 2877-2882 (2004)
- [10] Y. Nakayama, H. Bando, Y. Sonobe, T. Fujita, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **213**, 141-150 (2004)

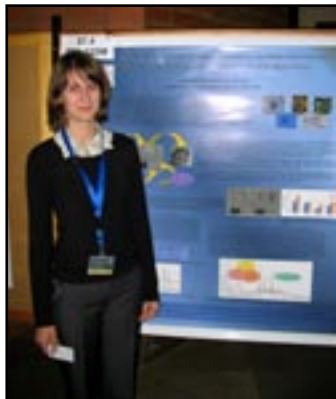
Planowane metody i narzędzia badawcze

- synteza i charakterystyka kompleksów katalitycznych w warunkach beztlenowych: technika Schlenka, analiza elementarna, badania strukturalne,
- niskociśnieniowa polimeryzacja,
- charakterystyka produktów polimeryzacji w tym spektroskopia IR i NMR, GPC, DSC.

Innowacyjność oraz przydatność dla rozwoju regionu

Efektom realizacji projektu, poza pracą doktorską, będą publikacje naukowe i zgłoszenia patentowe. Należy podkreślić, że projekt obok niezbędnego dla prac doktorskich celu naukowego ma wyraźnie zarysowany charakter użytkowy. W ramach pracy planuje się bowiem opracowanie nowych i dotąd nie stosowanych aktywnych układów katalitycznych do polimeryzacji etylenu o potencjalnym znaczeniu przemysłowym. W przypadku katalizatorów postmetalocenowych dotychczasowe badania wskazały na możliwość otrzymania w zależności od składu układu katalitycznego z jednego, prostego monomeru jakim jest etylen, całej gamy produktów o różnej strukturze i właściwościach, w tym bardzo rozgałęzionego polietylenu dotychczas otrzymywanego jedynie wg mechanizmu rodnikowego w drogim i szczególnie energochłonnym procesie wysokociśnieniowym. Niestety katalizatory te, mimo tak

dużych możliwości sterowania właściwościami produktu, charakteryzują się niezadowolającą aktywnością. Przedmiotem realizacji projektu są badania nad zwiększeniem aktywności takich układów poprzez ich immobilizację na nieorganicznym nośniku i określenie korelacji między składem układu katalitycznego a jego aktywnością i stabilnością (cechy istotne dla ekonomiki procesu) oraz właściwościami otrzymywanego produktu polimerowego.



Mgr Dorota Wieczorek – III rok studiów
Promotor: prof. dr hab. inż. Paweł Kafarski

PROJEKT NAUKOWO-BADAWCZY

Degradacja wiązania C-P w aminofosfonianach przez grzyby strzępkowe

Słowa kluczowe: ksenobiotyki fosforoorganiczne, grzyby strzępkowe, biodegradacja

Cele projektu

Głównym celem projektu będzie sprawdzenie zdolności różnych gatunków grzybów strzępkowych do biodegradacji związków aminofosfonowych zawierających jedną, dwie i więcej grup fosfonowych oraz określenie produktów tego procesu.

Związki fosfonowe stanowią grupę substancji zaliczanych do związków fosforoorganicznych. Cechą charakterystyczną tych substancji jest obecność w strukturze ich cząsteczek bezpośredniego, kowalencyjnego wiązania łączącego ze sobą atomy węgla i fosforu. Ze względu na wysoką energię wiązania C-P, fosfoniany wykazują dużą trwałość i odporność na chemiczne metody rozkładu takie jak fotoliza, hydroliza czy termoliza. Prócz dużej stabilności, związki fosfonoorganiczne posiadają także szereg innych cech, które sprawiły, że znalazły one szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach gospodarki. Istotny wpływ fosfonianów na funkcjonowanie wielu szlaków metabolicznych sprawiło, iż substancje te wykorzystuje się m.in. jako pestycydy albo leki, podczas gdy właściwości kompleksujące tych połączeń spowodowały, że stosowane są powszechnie jako środki antykorozyjne i dodatki do detergentów. Tak intensywna eksploatacja związków fosfonowych sprawiła, że corocznie do środowiska uwalniane są dziesiątki tysięcy ton tych ksenobiotyków, co przy braku skutecznych i tanich metod ich utylizacji stanowi poważny problem dla prawidłowego funkcjonowania ekosystemów. Alternatywą dla chemicznych metod utylizacji fosfonianów jest ich biodegradacja, jednak wiedza w tym zakresie wciąż jest bardzo fragmentaryczna.

Obecnie wiadomo, że niektóre mikroorganizmy, szczególnie te zasiedlające środowisko glebowe, posiadają zdolność do degradowania związków fosfonowych, traktując je jako źródło podstawowych składników pokarmowych. W grupie organizmów posiadających tę cechę najczęściej wymienia się bakterie oraz grzyby strzępkowe. Grzyby pleśniowe pomimo tego, iż posiadają ogromne możliwości adaptacji do różnych, zmieniających się warunków środowiska nie cieszyły się jednak do tej pory dużym zainteresowaniem badaczy. Warto wspomnieć, iż dotychczasowe wyniki eksperymentów prowadzonych w Zakładzie Chemii Ekologicznej Instytutu Chemii Uniwersytetu Opolskiego, wskazują na znaczny potencjał grzybów pleśniowych, w aspekcie biodegradacji pochodnych fosfonowych.

Planowane metody i narzędzia badawcze

Rozkład ksenobiotyków fosfonoorganicznych oraz możliwości mineralizacji tych substancji sprawdzone zostaną z wykorzystaniem tak klasycznych technik hodowli mikroorganizmów – w przypadku grzybów strzępkowych będą to hodowle na stałych i płynnych pożywkach Czapka modyfikowanych wybranymi związkami aminofosfonowymi – jak i za pomocą odpowiednich technik NMR. Ponadto efekt ilościowy, a po części także jakościowy procesu biodegradacji oceniany będzie w oparciu o wyniki analiz chromatograficznych TLC, HPLC czy GC.

Innowacyjność oraz przydatność dla rozwoju regionu

Znaczną część planowanego zakresu pracy związanej jest z badaniami podstawowymi związanymi z możliwością wykorzystania grzybów strzępkowych w procesach biotechnologicznych. Dziedzina ta, przez wielu specjalistów uznana za najbardziej dynamicznie rozwijającą się gałąź biotechnologii w trakcie ostatnich lat, stwarza niezwykle możliwości w zestawieniu z kosztami prowadzonych badań. Wciąż nieznaczną, w odniesieniu do liczebności taksonu ilość gatunków i szczepów grzybów pleśniowych aktualnie wykorzystywanych w procesach biotechnologicznych, imponujące możliwości adaptacji, rosnący udział w rynku nowych technologii, a przy tym relatywnie nieskomplikowana hodowla tych organizmów nawet na skalę przemysłową, potwierdzają słuszność tej tezy.

Innowacyjność prowadzonych badań polega na stworzeniu podstaw racjonalnego wykorzystaniu grzybów strzępkowych do utylizacji ksenobiotyków aminofosfonowych, co może prowadzić do opracowania bezpiecznych i tanich sposobów detoksykacji wód powierzchniowych i gleby. Ma to niezwykle istotne znaczenie w naszym regionie, w którym zarówno rolnictwo, jak i przemysł chemiczny są wysoce rozwinięte, a to skutkuje obecnością ponadnormatywnych, ilości szkodliwych dla środowiska przyrodniczego substancji zawierających różne formy fosforu w strukturach molekuł. Jednym z bardziej obrazowych zagrożeń, jakie niosą tego typu ksenobiotyki są regularne zakwity wód Jeziorach Turawskich cieszących się dużą popularnością wśród mieszkańców Opolszczyzny. Konsekwencją tego zjawiska jest gwałtowne pogorszenie jakości wód powierzchniowych, co w przypadku Jezior Turawskich doprowadziło niemal do zaniku turystyki na tym terenie, a w dłuższej perspektywie grozi skażeniem wód głębinowych i ujęć wody pitnej.

Nowością w badaniach nad rozkładem mikrobiologicznym związków fosfonoorganicznych jest także wprowadzenie metody magnetycznego rezonansu jądrowego, a w szczególności techniki *in vivo* ^{31}P NMR do śledzenia bieżących zmian zawartości różnych form fosforu w środowisku życia mikroorganizmów. Przewagą techniki ^{31}P NMR nad innymi stosowanymi do tej pory sposobami badań biodegradacji fosfonianów przez grzyby strzępkowe (pomiar masy suchej grzybni, HPLC, GC-MS) jest nie tylko mniejsza praco- i czasochłonność, ale także możliwość śledzenia przemian form fosforu w czasie rzeczywistym.



Mgr Aneta Buczek – II rok studiów
Promotor: dr hab. Zdzisław Daszkiewicz,
prof. UO

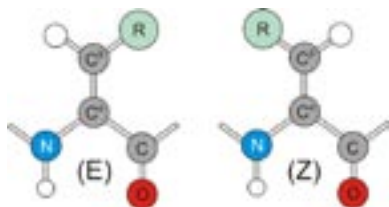
PROJEKT NAUKOWO–BADAWCZY

Właściwości konformacyjne pochodnych α,β -dehydrofenyloalaniny

Słowa kluczowe: dehydrofenyloalanina, nizyna, wpływ rozpuszczalnika, obliczenia DFT, spektroskopia IR

Cele projektu

Jednym ze sposobów modyfikacji peptydów jest wprowadzenie α,β - dehydroamino-kwasu w łańcuch peptydowy, co prowadzi do polepszenia właściwości biologicznych związku [1-5]. Większość prac naukowych zajmujących się badaniem konformacji α,β -dehydropeptydów dotyczy związków zawierających reszty (Z)- Δ Phe. Jeżeli badane są właściwości innych reszt dehydroaminokwasowych to też najczęściej są to izomery o konfiguracji (Z). Wynika to z faktu, że stosowane procedury syntezy dają wyłącznie te izomery lub powstają one z większą wydajnością [6]. Z drugiej strony receptory rozróżniają precyzyjnie konfigurację (Z) lub (E) wiązania podwójnego $C^\alpha=C^\beta$ w bioligandzie, jak widać na kilku dostępnych przykładach. [D-Ala²,(E)- Δ Phe⁴,Leu⁵] enkefalina wykazuje szczególnie zmniejszoną aktywność wobec opioidowych receptorów w porównaniu do jej analogu (Z) [7].



Rys. 1. Izomery (E) i (Z) reszty α,β -dehydro-aminokwasowej. R – wyższy według reguł pierwszeństwa β -podstawnik alifatyczny lub aromatyczny .

(E)- α,β -Dehydropeptydy występują w naturze. Są antybiotykami lub wykazują właściwości toksyczne. Na przykład (E)- Δ Abu znaleziona w fomalidzie [8], toksynie wyizolowanej z grzybów, okazała się niezbędna dla fitotoksyczności tego związku, ponieważ syntetyczny izofomalid zawierający (Z)- Δ Abu okazał się biologicznie nieaktywny [9].

Celem mojej pracy doktorskiej jest poznanie i porównanie właściwości konformacyjnych obu izomerów (Z i E) reszty α,β -dehydrofenyloalaniny. Badania prowadzone będą metodami teoretycznymi i spektroskopowymi na przykładzie wybranych modelowych pochodnych Z i E izomerów reszty Δ Phe łączących takie elementy strukturalne jak reszta dehydro, trzeciorzędowy

układ amidowy i grupa alkilowa na węglu β . Planujemy poznać właściwości konformacyjne zarówno najprostszych układów diamidowych, naśladujących aminokwas włączony w łańcuch peptydowy, jak i większych modeli (dipeptydów) gdzie mogą się przejawiać oddziaływania pomiędzy dwoma resztami w łańcuchu peptydowym.

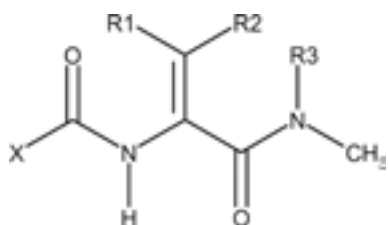
Zainteresowanie dehydropeptydami wynika z faktu, że często są to substancje biologicznie aktywne. Niektóre z dehydropeptydowych antybiotyki wykazują czynność przeciwnowotworową jak stosowana od dawna w leczeniu bleomycyna [10], uzyskana ze szczepu *Streptomyces verticillus*. Innym α,β -dehydropeptydowym antybiotykiem jest nizyna, wytwarzana przez bakterie kwasu mlekowego (*Streptococcus lactis*), którą stosuje się do konserwacji żywności, głównie serów [11].

Literatura:

- [1] Givol IL, Abeles RH. *J. Biol. Chem.* 1970, 245, 327
 [2] Stonard RJ, Anderson RJ. *J. Org. Chem.* 1980, 45, 3687
 [3] Jung G. *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.* 1991, 103, 1067
 [4] Loiseau N, Cavelier F Noel J-P, Gomis J-M. *J. Peptide Sci.* 2002, 8,335
 [5] Adessi C., Soto C., *Current Medicinal Chemistry*, 2002, **9**, 963-978.
 [6] Broda M. A., Siodłak D. and Rzeszotarska B., *J. Pept. Sci.* 2005 235-244
 [7] Nitz T. J., Shimohigashi Y., Costa T., Chen H-Ch., Stammer C. H., *Int. J. Pept Protein Res.* (1986) **27**, 522-529.
 [8] Pedras M.S.C., Taylor J.T., Nakashima T.T., *J. Org Chem.* (1993) **58**, 4778-4780.
 [9] Ward D.E., Vazquez A., Pedras M.S.C., *J. Org Chem.* (1996) **61**, 8008-8009.
 [10] Ma Q., Xu Z., Schroeder B. R., Sun W., Wei F., *J. Am. Chem. Soc.*, (2007) **129**, 12439-000-2452
 [11] Gross E., Morell J.I., *J. Am. Chem. Soc.*, (1967) **89**, 2791 – 2792.

Planowane metody i narzędzia badawcze

W celu poznania właściwości konformacyjnych reszty dehydrofenyloalaniny połączonej z elementami strukturalnymi, często stosowanymi do modyfikacji peptydów, takimi jak trzeciorzędowy układ amidowy lub/i grupa alkilowa na α -węglu badane będą następujące modele diamidowe



- X=Ph R1=Me R2=Ph R3=H Bz-(E)- Δ (bMe)Phe-NHMe
 X=Ph R1=Ph R2=Me R3=H Bz-(Z)- Δ (bMe)Phe-NHMe
 X=Ph R1=Me R2=Ph R3=Me Bz-(E)- Δ (bMe)Phe-NMe₂
 X=Ph R1=Ph R2=Me R3=Me Bz-(Z)- Δ (bMe)Phe-NMe₂
 X=Me R1=H R2=Ph R3=Me Ac-(E) Δ Phe-NMe₂
 X=Me R1=Ph R2=H R3=Me Ac-(Z) Δ Phe-NMe₂

Ponadto planowana jest synteza oraz zbadanie właściwości konformacyjnych większych modeli dipeptydowych, w których możliwe są oddziaływania pomiędzy dwoma resztami aminokwasowymi:

- Ac-Gly-(Z/E)- Δ Phe-NHMe
 Ac-Gly-(Z/E)- Δ Phe-NMe₂
 Ac-Ala-(Z/E)- Δ Phe-NHMe
 Ac-Ala-(Z/E)- Δ Phe-NMe₂

Badania zostaną wykonane według następującego planu:

1. Synteza modelowych związków zawierających reszty α,β -dehydrofenyloalaniny,
2. Badanie konformacji w ciele stałym (dyfrakcja promieni Rentgena),

3. Badanie konformacji w rozpuszczalnikach o różnej polarności z wykorzystaniem metod spektroskopii w podczerwieni i magnetycznego rezonansu jądrowego,
4. Badanie preferencji konformacyjnych w próżni oraz w rozpuszczalnikach, wykonane metodami obliczeniowymi (ab initio, DFT),
5. Porównanie preferencji konformacyjnych obliczonych z danymi eksperymentalnymi.

Innowacyjność oraz przydatność dla rozwoju

W ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się żywności bezpiecznej dla zdrowia. Konsumenci poszukują zdrowej żywności jednak coraz częściej z powodu braku czasu sięgają po produkty gotowe do spożycia („ready to eat food – RTE food”). Niestety żywność ta bardzo często zawiera niepożądane bakterie między innymi Gram-dodatnie pałeczki *Listeria monocytogenes*. Spożycie zatrutego posiłku może wywołać chorobę zakaźną nazywaną listeriozą. W 2005 roku w Polsce zanotowano 22 zachorowania na listeriozę. Najczęściej chorują osoby z grupy ryzyka: kobiety w ciąży, noworodki, ludzie starsi i osoby z upośledzeniem odporności.

Najbardziej znaną oraz powszechnie stosowaną bakteriocyną, o szerokim spektrum działania obejmującym bakterie Gram-dodatnie takie jak *Listeria monocytogenes* jest nizyna. Jest to peptyd o masie 3510 Da, zbudowany z 34 aminokwasów. Wśród nich występują trzy reszty α, β -dehydroaminokwasowe. Działanie nizyny polega na tym, że łączy się ona z fragmentem lipidu jednego z ważniejszych składników ściany komórkowej bakterii gramdodatnich, w wyniku czego powstają pory w ścianie komórkowej bakterii, które w konsekwencji prowadzą do zniszczenia komórki bakteryjnej.

Nizyna została uznana przez Światową Organizację Zdrowej Żywności za bakteriocynę bezpieczną. Stosowana jest ona w ponad pięćdziesięciu krajach włącznie z Unią Europejską oznaczona na opakowaniach jako symbol E234. Używa się jej do konserwacji konserw mięsnych, mleka, serów, deserów mlecznych oraz innych napojów, co zapobiega ich kwaśnieniu. Zwykle dawka wynosi 1-12 mg/kg.

Opolszczyzna jest dobrze rozwiniętym terenem rolniczym, na którym produkcja mleka stanowi jedną z najważniejszych gałęzi gospodarki. W naszym rejonie mleko przetwarza się w siedmiu głównych mleczarniach (OSM Brzeg, OSM Głubczyce, OSM „Gomi” Grodków, SMRŚI w Kadłubie, OSM Olesno, OSM Prudnik, Zott Polska Sp. z o.o.).

Planowane przeze mnie badania właściwości strukturalnych związków zawierających reszty α, β -dehydroaminokwasowe umożliwią lepsze poznanie struktury i sposobu działania biologicznie aktywnych dehydropeptydów takich jak nizyna.



Mgr Katarzyna Dziubek – II rok studiów
Promotor: prof. dr hab. inż. Krystyna Czaja

PROJEKT NAUKOWO-BADAWCZY

Dwufazowa polimeryzacja olefin wobec katalizatorów metaloorganicznych z wykorzystaniem cieczy jonowych.

Słowa kluczowe: polimeryzacja etylenu, katalizatory metalocenowe, ciecze jonowe, kataliza dwufazowa

Cele projektu

Ogromne zapotrzebowanie na przyjazne dla środowiska tworzywa sztuczne, do których zaliczmy polietylen, doprowadziło do powstania wielu generacji katalizatorów metaloorganicznych, w tym katalizatorów metalocenowych i postmetalocenowych [1].

Wymienione katalizatory jako układy homogeniczne wymagają jednak zastosowania kancerogennych rozpuszczalników (toluenu lub benzenu) oraz dużego nadmiaru kosztownego aktywatora - metyloaluminoksanu (MAO). Heterogenizacja metalocenów na stałym nośniku (np. SiO_2 , Al_2O_3 , MgCl_2) okazała się procesem trudnym technicznie i czasochłonnym, skutkującym zwykle znacznym obniżeniem aktywności układów i zmianą charakterystyki molekularnej syntezowanego polimeru. W przypadku katalizatorów postmetalocenowych badania ich heterogenizacji poprzez zakotwiczenie na nieorganicznym nośniku nie są dotąd dostatecznie rozwinięte, aby wnioskować o wpływie nośnika na właściwości katalityczne takich układów [1-3].

Alternatywą do heterogenizacji metalocenów jest immobilizacja katalizatora w cieczy jonowej z wykorzystaniem układów dwufazowych ciecz-ciecz [4-5].

Ciecze jonowe, stanowiące sole, dzięki specyficznym właściwościom i ekologicznej obojętności są postrzegane jako „zielone” rozpuszczalniki. Z uwagi na możliwość znacznego zróżnicowania budowy cieczy jonowych (różne typy kationów i anionów) znajdują one zastosowanie w szerokim spektrum reakcji chemicznych od reakcji organicznych (m.in. hydroformylowanie, uwodornienie, czy alkilacja) po procesy prowadzone przy udziale katalizatorów metaloorganicznych [4, 6].

Wcześniejsze badania prowadzone w Katedrze Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów Uniwersytetu Opolskiego potwierdziły użyteczność chloroglinianowych imidazoliowych cieczy jonowych jako „nośnika” metalocenów [7-10]. W przeprowadzanej dwufazowej polimeryzacji, powstający w warstwie cieczy jonowej polietylen stopniowo przechodził do fazy heksanu. Z technologicznego punktu widzenia bardzo istotna jest tu możliwość ponownego wykorzystania katalizatora oraz prosta separacja produktu charakteryzującego się dużą czystością i

korzystnymi właściwościami. Wykazano również, że rodzaj podstawnika przy pierścieniu imidazoliowym kationu ma wpływ na przebieg procesu polimeryzacji i umożliwia planowanie właściwości produktu [7-10].

Z uwagi na te obiecujące, korzystne wyniki wcześniejszych prac **celem projektu jest opracowanie warunków i charakterystyka dwufazowej polimeryzacji etylenu z udziałem cieczy jonowej, katalizowanej wybranymi metaloorganicznymi układami katalitycznymi z grupy katalizatorów metallocenowych i postmetallocenowych.**

W ramach planowanej pracy doktorskiej przewiduje się sprawdzenie użyteczności w dwufazowej polimeryzacji etylenu katalizowanej metallocenem chloroglinianowych pirydyniowych cieczy jonowych, różniących się długością i położeniem podstawników alkilowych względem siebie oraz tzw. funkcjonalizowanych imidazoliowych i pirydyniowych cieczy jonowych, zawierających grupę aryłową lub heteroatom w łańcuchu bocznym pierścienia kationu.

Kolejnym aspektem prowadzonych prac badawczych będzie ocena możliwości wykorzystania dwufazowej polimeryzacji etylenu katalizowanej wybranymi układami postmetallocenowymi, z wykorzystaniem wytypowanych na podstawie wcześniejszych badań, chloroglinianowych cieczy jonowych z kationem imidazoliowym lub pirydyniowym.

Każdy etap badań będzie obejmował syntezę cieczy jonowych oraz optymalizację procesu polimeryzacji, a także badanie właściwości otrzymanego polimeru. Dla wybranych układów planuje się również przeprowadzenie badań kinetycznych i określenie mechanizmu polireakcji.

Literatura:

- [1] Czaja K. *Poliolefiny*, WNT, Warszawa, 2005.
- [2] *Late Transition Metal Polymerization Catalysts*, Rieger B., Saunders Baugh L., Kacker S., Striegler S. (eds.), Wiley-VCh Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2003.
- [3] Kaminsky W, Laban A. *Appl. Catal. A: General* 222 (2001) **47**.
- [4] Olivier- Bourbigou H, Magna L. *J. Mol. Cat. A: Chemical* **182-183** (2002) 419.
- [5] Dupont J., De Souza R., Suarez P.A., *Chem. Rev.* 2002, **102**, 3667.
- [6] Chowdhury S., Mohan R.S., Scott J.J., *Tetrahedron*, 2007, **63**, 2363.
- [7] Dziubek K. Praca Magisterska, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii UO, 2008
- [8] Ochędzan-Siodłak W., Sacher-Majewska B., *Eur. Polym. J.*, 2007, **43**, 3688.
- [9] Ochędzan-Siodłak W., Pawelska P., *Polimery*, 2008, **53**, 371.
- [10] Ochędzan-Siodłak W., Dziubek K., Siodłak D., *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**, 3608.

Planowane metody i narzędzia badawcze

- synteza cieczy jonowych oraz ich charakterystyka z wykorzystaniem metod spektroskopowych: jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) i spektroskopii furierowskiej w podczerwieni (FTIR),
- niskociśnieniowa polimeryzacja etylenu,
- charakterystyka produktów polimeryzacji z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni (IR) i jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR), chromatografii żelowej (GPC) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), aparatu Instron.

Innowacyjność oraz przydatność dla rozwoju regionu

Projekt badawczy, obok niezbędnego dla prac doktorskich celu naukowego, ma charakter użyteczny. W ramach pracy planuje się, bowiem zastosowanie w dwufazowej polimeryzacji etylenu dotąd nie wykorzystywanych w tego typu reakcjach, pirydyniowych i funkcjonalizowanych cieczy jonowych. Zastosowanie różnych typów cieczy jonowych pozwoli na opracowanie optymalnego układu dla możliwie najefektywniejszej polimeryzacji etylenu prowadzonej wobec katalizatorów metaloorganicznych, o potencjalnym zastosowaniu

przemysłowym. Różnorodność i unikalne, korzystne właściwości cieczy jonowych, często nazywanych „zielonymi rozpuszczalnikami XXI wieku” umożliwią jednocześnie uwzględnienie także istotnego obecnie aspektu ekologicznego.

Interesującym i zupełnie nowym elementem prowadzonych badań będzie także zastosowanie katalizatorów postmetalocenowych w dwufazowej polimeryzacji etylenu. Z uwagi na unikalne, korzystne właściwości zarówno cieczy jonowych jak i postmetalocenów, wykorzystanie takich układów może dać jeszcze szersze możliwości planowania i kontroli przebiegu polireakcji oraz właściwości otrzymywanego produktu, w porównaniu do polimeryzacji przeprowadzanej wobec katalizatorów metalocenowych. Efektem realizacji prowadzonych prac badawczych, poza pracą doktorską, będą publikacje naukowe i zgłoszenia patentowe.



Mgr Ewa Maciejczyk – II rok studiów
Promotor: prof. dr hab. inż. Paweł Kafarski

PROJEKT NAUKOWO-BADAWCZY

Badanie substancji psychotropowych w grzybach halucynogennych

Słowa kluczowe projektu: halucynogeny, muchomory, łysiczki, chromatografia, PCR

Cele projektu

Choć rozpowszechnienie ich stosowania jest stosunkowo niewielkie, „magiczne grzybki” są najczęściej stosowanym środkiem halucynogennym w 12 Państwach Członkowskich UE, a w Polsce ich użycie stanowi aż 20% przypadków. Z ponad 5.000 odmian grzybów znanych przez człowieka około 80 posiada właściwości psychoaktywne. Dolny Śląsk i Województwo Opolskie, a szczególnie podgórskie łąki, to jeden z głównych regionów gdzie grzyby te są zbierane. Można dokonać też ich zakupu (wraz ze szczegółowymi instrukcjami dotyczącymi hodowli) przez Internet.

Podczas gdy wiedza o powszechnie stosowanych roślinach halucynogennych jest dość kompletna, znajomość działania halucynogennego grzybów jest mało poznana. Zjawisko narkotyzowania się grzybami halucynogennymi ma w Polsce coraz szerszy zasięg i stanowi trzeci ilościowo typ po amfetaminie i narkotykach morfinopochodnych. Pod względem prawnym aktualnie obowiązująca ustawa z dnia 29 lipca 2005 r. „O przeciwdziałaniu narkomanii” nie precyzuje dokładnie, które gatunki grzybów zaliczone są do kategorii grzybów

halucynogennych. Mówi ona jedynie, iż „*grzyby halucynogenne, są to grzyby zawierające substancje psychotropowe*”.

Istnieje, zatem potrzeba zdefiniowania tego typu grzybów ze wskazaniem najczęściej używanych, opracowanie przewodnika dla potrzeb policji, identyfikacja głównych składników odpowiedzialnych za efekty narkotyczne, opracowanie metod standardowego ale i prostego oznaczania poziomu tych substancji w materiale biologicznym, a mianowicie: w samych grzybach, w osoczu i moczu. Badania takie nie są prowadzone w Kraju, a dane literaturowe wskazują na to, że poziom substancji psychotropowych grzybach halucynogennych jest wyjątkowo zróżnicowany. Jak dotychczas, oznacza się tylko psylocynę i psylocybinę w łysiczkach i kwas ibotenowy w muchomorach, mimo tego, że grzyby te zawierają biblioteki takich substancji. Pierwszym etapem badań będzie znalezienie efektywnych metod oznaczania i identyfikacji substancji psychoaktywnych w grzybach dostarczonych przez sąd. Zdobyte doświadczenie stanowić będzie bazę dla rozszerzenia badań na inne źródła substancji halucynogennych.

Literatura

- [1] Adamczyk A., Identyfikacja grzybów gatunku *Psilocybe semilanceata* przy pomocy techniki PCR, Praca magisterska, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wrocław, 2006
- [2] Anastos M., Barnett N. W., Lewis S. W., Gathergood N., Scammells P. J., Sims D.N. 2005, Determination of psilocin and psilocybin using flow injection analysis with acidic potassium permanganate and tris(2,20-bipyridyl)ruthenium(II) chemiluminescence detection system, *J. Forensic Sci.* 51, 45-51.
- [3] Beug M., Bigwood J., 1981, Quantitative analysis of psilocybin and psilocin in *Psilocybe baeocystis* by High-Performance Liquid Chromatography and Thin-Layer Chromatography, *J. Chromatogr.*, 207, 379-385.
- [4] Gartz J., 1992, New aspects of the occurrence, chemistry and cultivation of European hallucinogenic mushrooms, *Storia e Scienze Naturali*, 8
- [5] Gross S., 2002, Psychotropic drugs in developmental mushrooms: a case study review. *J. Forensic Sci.* 47, 1298-1302.
- [6] Janoszka J., Rymkiewicz A., Dobosz T., 2005, Halucynogenne grzyby – Łysiczki (*Psilocybe*). Część I. Charakterystyka, skutki zażycia, rozpoznawanie, *Arch. Med. Sąd. Krym.* 55, 215-219.
- [7] Jasicka-Misiak I., Młynarz P., Kafarski P., Identyfikacja grzybów halucynogennych ze wskazaniem najpowszechniej stosowanych metod oznaczania substancji halucynogennych z grzybów we krwi (www.biotech.dcz.t.wroc.pl).

Planowane metody i narzędzia badawcze

Projekt ma za zadanie opracowanie szybkich i skutecznych metod oznaczania substancji halucynogennych pochodzących z grzybów w płynach ustrojowych. Celem zmniejszenia ryzyka w projekcie zbadanych zostanie kilkanaście alternatywnych sposobów analiz. Dla osiągnięcia założonego celu prowadzi wiele alternatywnych dróg i sposobów. Alternatywne sposoby detekcji substancji halucynogennych to gc/ms; hplc, PCR i różnego typu techniki chromatograficzne. Metody te powinny zostać wprowadzone do praktyki policyjnej (polskie prawo wymaga określenia czy podejrzany był pod wpływem takich środków) i terapeutycznej (szpitale, rodzice). Pierwszy etap projektu obejmować będzie sprawdzenie użyteczności technik chromatograficznych (chromatograficznych tym gc/ms) oraz zbadanie użyteczności powszechnie obecnie stosowanej techniki PCR w tym celu. Autorka współpracować będzie z mykologiem, który pomoże wybrać materiał biologiczny do badań analitycznych.

Innowacyjność oraz przydatność dla rozwoju regionu

Aby odpowiednio monitorować proces detoksykacji w leczeniu uzależnień oraz by stwierdzić czy w przypadku popełnienia przestępstwa, bądź wykroczenia podejrzany był pod wpływem środka odurzającego (Polskie normy prawne wymagają badania poziomu środków halucynogennych po każdym wypadku drogowym, co dziś nie jest możliwe do wykonania) niezbędna jest możliwość

detekcji narkotyków we krwi i/lub moczu. Możliwość taka wystąpi dopiero po ukończeniu badań i przetestowaniu zaproponowanych metod analitycznych w praktyce. W końcowym etapie realizacji projektu (pod koniec realizacji doktoratu) złożona zostanie Narodowemu Funduszowi Zdrowia, policji i firmom ubezpieczeniowym oferta obejmująca najlepsze z technik analitycznych. Precyzyjne oznaczanie substancji halucynogennych w płynach ustrojowych spowoduje większą skuteczność działania policji i podwyższoną skuteczność leczenia uzależnień. Mamy też nadzieję, że prosta metoda analityczna (najlepiej „test papierkowy”) powinien, pozwolić rodzicom na kontrolowanie dzieci.



Mgr Małgorzata Mościpan – I rok studiów
Promotor: prof. dr hab. inż. Piotr Wieczorek

PROJEKT NAUKOWO-BADAWCZY

Oznaczanie związków endokrynologicznie czynnych w próbkach środowiskowych

Słowa kluczowe projektu: ksenobiotyki, związki endokrynologicznie czynne, polimery z odciskiem molekularnym

Cele projektu

Głównym celem projektu będzie opracowanie metod oznaczania związków endokrynologicznie czynnych przy wykorzystaniu zarówno klasycznych metod analitycznych, jak i z zastosowaniem specyficznych sorbentów, jakimi są polimery z odciskiem molekularnym.

Związki endokrynologicznie czynne (EDCs) są to substancje pochodzenia egzogenego wykazujące właściwości estrogenów. Stanowią one grupę związków chemicznych ingerujących w syntezę hormonów endogennych, ich wydzielanie, transport i usuwanie. Prowadzą do zaburzeń funkcjonowania układu dokrewnego, immunologicznego oraz sprzyjają rozwojowi niektórych typów nowotworów. Do EDCs należy wiele substancji znajdujących szerokie zastosowanie w przemyśle, rolnictwie czy gospodarstwie domowym (m.in. alkilofenole, ftalany, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenyle, dioksyny oraz niektóre pestycydy). Obecne są w wodach, glebie i powietrzu. Wiele z nich charakteryzuje się dużą trwałością i kumulują się w środowisku oddziałując na ekosystemy[1, 2].

Związki te występują jednak w środowisku w niewielkich stężeniach, a analizie poddawane są próbki o złożonym składzie matrycy – zatem konieczne jest opracowanie metod umożliwiających wydzielenie, oczyszczenie i załączenie badanego analitu. Użyteczne do tego celu okazać się mogą polimery z odciskiem molekularnym, znajdujące zastosowanie jako selektywne sorbenty w ekstrakcji do fazy stałej.

Polimery tego typu uzyskiwane są poprzez wdrukowanie w syntetyczne usieciowane polimery miejsc rozpoznawania charakterystycznych dla określonej cząsteczki-wzorca. Miejsca te powstają w wyniku kopolimeryzacji monomerów funkcyjnych ze środkiem sieciującym w obecności cząsteczek matrycy. Z uzyskanego polimeru następnie usuwa się wzorec, a utworzone w ten sposób miejsca rozpoznawania są wielkością i kształtem komplementarne do wzorca [3, 4].

Literatura:

- [1] A. Biły, G. Nowak – Piechota, *Zanieczyszczenie środowiska substancjami powodującymi zakłócenie funkcji endokrynologicznych organizmu*; Ochrona środowiska, nr 3, 2004r.;
- [2] D. O. Morris, J. A. Carr, *Endocrine Disruption: Biological basis for health effect in wildlife and human*, Oxford University Press;
- [3] A. G. Mayes, K. Mosbach, *Molecularly Imprinted polymer: useful material for analytical chemistry?*, *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 16, no 6, 1997r.;
- [4] O. Rastrom, K. Mosbach, *Synthesis and catalysis by molecularly imprinted materials*, *Current Opinion In Chemical Biology*, 1999r., 759-764

Planowane metody i narzędzia badawcze

Dowydzielania, oczyszczania i załączenia związków endokrynologicznie czynnych zastosowane zostaną techniki ekstrakcyjne, w tym ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem polimerów z wdrukowanym śladem cząsteczki jako selektywnych sorbentów. MIPy dla związków endokrynnych jako wzorców zostaną zsyntezowane przy zastosowaniu odpowiednio dobranych monomerów funkcyjnych (kwas metakrylowy, winylopirydyna), środka sieciującego (dimetakrylan glikolu etylenowego, trimetakrylan trimetylopropanu) i środka porogennego (m.in. acetonitryl, chloroform, toluen, chlorek metylenu). Do analizy próbek wykorzystam wysokosprawną chromatografię cieczową HPLC.

Innowacyjność oraz przydatność dla rozwoju regionu

Znaczna część planowanego zakresu badań obejmować będzie opracowanie metody wydzielenia związków endokrynnych z zastosowaniem zsyntezowanych polimerów z odciskiem molekularnym w ekstrakcji do fazy stałej.

Substancje takie jak alkilofenole (bisfenol A, nonylfenol), ftalany, związki polichlorowane i polibromowane są szeroko wykorzystywane w przemyśle tworzyw sztucznych. Znalazły zastosowanie przy wytwarzaniu wysokojakościowych wyrobów z przezroczystych plastików (np. butelek do karmienia niemowląt), a także jako składniki żywic wyściełających metalowe puszkę na żywność. Z przeprowadzonych badań wynika, że związki te wykazują niekorzystny wpływ na układ hormonalny, prowadząc do groźnych powikłań zdrowotnych. Dlatego też tak ważnym zagadnieniem jest monitorowanie obecności tych związków m.in. w odżywkach, żywności oraz produktach przeznaczonych dla dzieci. Również na terenie naszego województwa funkcjonują zakłady zajmujące się produkcją odżywek i żywności przeznaczonej dla dzieci i niemowląt. Prowadzone badania przyczynić się mogą do opracowania prostej, niedrogiej i skutecznej metody oznaczania tych związków w produktach żywnościowych.

Związkami endokrynnie czynnymi są również niektóre pestycydy, znajdujące szerokie zastosowanie w rolnictwie, które w naszym regionie jest wysoko rozwinięte. Skutkuje to tym, że do środowiska dostają się duże ilości środków ochrony roślin, które w swoim składzie zawierają mogą substancje wykazujące potencjał endokrynny. Konieczne zatem staje się monitorowanie ich zawartości głównie w środowisku wodnym, gdzie mogą oddziaływać niekorzystnie na organizmy wodne.



Mgr Hanna Studnik – I rok studiów
Promotor: prof. dr hab. inż. Paweł Kafarski

PROJEKT NAUKOWO-BADAWCZY

Biodegradacja poliaminopolifosfonianów przez cyjanobakterie

Słowa kluczowe projektu: ksenobiotyki fosfonoorganiczne, cyjanobakterie, biodegradacja

Cele projektu

Celem projektu jest sprawdzenie zdolności różnych gatunków cyjanobakterii do biodegradacji kwasów poliaminopolifosfonowych, a także określenie struktury powstałych produktów degradacji i poznanie mechanizmów tych procesów.

Związki fosfonowe to szczególna grupa związków fosforoorganicznych. Fosfoniany charakteryzują się obecnością atomu fosforu połączonego z atomem węgla wiązaniem kowalencyjnym o wysokiej energii aktywacji, która sprawia, że połączenie to jest bardzo stabilne. Stabilność tego wiązania nadaje wysoką trwałość tym związkom, które wykazują jednocześnie wysoką aktywność biologiczną. Biogenicie wytwarzane fosfoniany wchodzą m.in. w skład fosfolipidów i białek, jako analogi strukturalne aminokwasów konkurują o centra aktywne wielu enzymów z strukturalnymi odpowiednikami karboksylowymi. Mogą być również naturalnymi antybiotykami produkowanymi przez szczepy bakterii. Synteza tych związków na skalę przemysłową rozpoczęła się na początku XX wieku. Znalazły one zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Fosfoniany wykazują wpływ na funkcjonowanie wielu szlaków metabolicznych stąd wykorzystuje się je m.in. jako środki ochrony roślin (pestycydy), leki. Podczas II Wojny Światowej wykorzystano fosfoniany jako gazy bojowe, które działają na układ nerwowy człowieka jako silne neurotransmitery. Z powodu właściwości kompleksujących stosuje się je jako środki antykorozyjne i dodatki do detergentów. Skuteczność tych związków oraz coraz to szersze zastosowanie jest powodem wzrastającej ich produkcji, co jednocześnie staje się przyczyną przybywania z roku na rok większych ilości toksycznych związków w środowisku naturalnym. Z powodu braku efektywnych metod przemysłowych utylizacji tych związków, zintensyfikowane zostały badania nad wykorzystaniem mikroorganizmów do degradacji fosfonianów. W ostatnich latach pojawiły się publikacje ujawniające zdolność niektórych szczepów bakterii i gatunków grzybów strzępkowych do rozkładu wiązania C-P, a także wykorzystania fosfonianów jako źródła fosforu i węgla. W literaturze pojawiły się również doniesienia o możliwości degradacji tego typu związków przez cyjanobakterie. Uwagę w kierunku tych organizmów warto zwrócić z powodu ich autotroficznego sposobu odżywiania. Dotychczasowe wyniki eksperymentów

prowadzonych w Katedrze Chemii Analitycznej i Ekologicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego, wskazują na znaczny potencjał cyjanobakterii, w aspekcie biodegradacji pochodnych fosfonowych.

Planowane metody i narzędzia badawcze

Rozkład ksenobiotyków fosfonoorganicznych oraz możliwości mineralizacji tych substancji sprawdzone zostaną z wykorzystaniem hodowli mikroorganizmów – na pożywkach modyfikowanych wybranymi związkami poliaminopolifosfonowymi – jak i za pomocą odpowiednich technik NMR. Ponadto ubytek testowanych ksenobiotyków fosfonowych sprawdzany będzie metodami chromatograficznymi (HPLC, GC). Badanie molekularnego przebiegu procesów biotransformacji dokonywane będzie przy użyciu klasycznych technik biochemicznych.

Innowacyjność oraz przydatność dla rozwoju regionu

Celem badań prowadzonych podczas realizacji niniejszego projektu będzie ocena możliwości wykorzystania cyjanobakterii w procesach biotechnologicznych.

Innowacyjność badań polega na zastosowaniu relatywnie łatwych w hodowli i nie produkujących toksyn cyjanobakterii, do rozkładu związków polifosfonowych obecnych w ponadnormatywnych ilościach w środowisku przyrodniczym. Badania te mogą doprowadzić do opracowania bezpiecznych i tanich sposobów detoksykacji wód powierzchniowych. Ma to niezwykle istotne znaczenie w naszym regionie, gdyż rolnictwo i przemysł chemiczny są tutaj wysoce rozwinięte. Z powodu powszechnego stosowania nadmiernych ilości łatwo rozpuszczalnych w wodzie połączeń fosforu i azotu, nasz region boryka się z problemem zakwitu wód, zwanego eutrofizacją przykładem są Jeziora Turawskie, gdzie pogorszenie jakości wód doprowadziło do praktycznie całkowitego zaniku turystyki na tym obszarze. Masowy niekontrolowany rozwój sinic, które jako jedne z nielicznych organizmów, zasiedlają takie biotopy, sugeruje istnienie sprawnego metabolizmu fosforu i azotu, dzięki czemu sinice są w stanie mineralizować tego rodzaju zanieczyszczenia.

Nowością w badaniach nad rozkładem mikrobiologicznym związków fosfonoorganicznych jest także wprowadzenie metody magnetycznego rezonansu jądrowego, a w szczególności techniki *in vivo* ^{31}P NMR do śledzenia bieżących zmian zawartości i przemian różnych form fosforu w środowisku życia mikroorganizmów.



Mgr inż. Weronika Wacławczyk – I rok studiów
Promotor: dr hab. Hubert Wojtasek, prof. UO

PROJEKT NAUKOWO-BADAWCZY

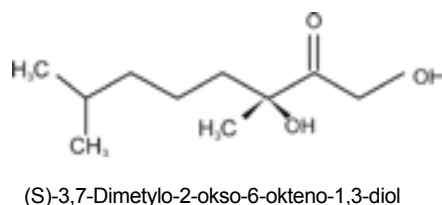
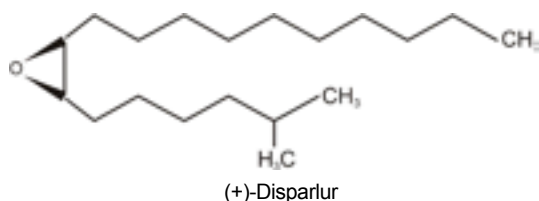
Synteza nieracemicznych feromonów owadów i analiza ich inaktywacji enzymatycznej

Słowa kluczowe projektu: feromony owadów, synteza asymetryczna, inaktywacja enzymatyczna

Cele projektu

Stały, silny nacisk selekcyjny środków chemicznych stosowanych przeciwko szkodnikom upraw powoduje występowanie odporności na wiele substancji aktywnych. Przyczynia się to do wprowadzania coraz większych ilości toksycznych substancji do środowiska i powoduje zwiększenie kosztów ochrony roślin uprawnych. Oprócz tego, związki chemiczne stosowane wobec owadów szkodliwych często są trujące również dla innych, pożytecznych gatunków. W związku z tym poszukuje się nowych metod kontroli szkodników. Nadzieją na ograniczenie stosowania, lub może kiedyś zastąpienie insektycydów tradycyjnych, są pułapki feromonowe. Stosowane są one do zwabienia owadów szkodliwych w jedno miejsce i następnie ich zabicie w bardzo ograniczonej przestrzeni w sposób mechaniczny lub chemiczny.

Duża część związków pełniących rolę feromonów zawiera centra chiralne i zwykle te właśnie atomy warunkują ich aktywność biologiczną. Bardzo często nawet minimalna zawartość przeciwnego stereoisomeru powoduje brak aktywności feromonu. Wymusza to opracowanie stereoselektywnych metod syntezy tych związków. Feromonami zawierającymi centra asymetrii są między innymi feromon agregacyjny stonki ziemniaczanej (*Leptinotarsa decemlineata*) – (S)-3,7-dimetylo-2-okso-6-okteno-1,3-diol, i feromon płciowy brudnicy nieparki (*Lymantria dispar*) – (7R,8S)-7,8-epoksy-2-metylooktadekan ((+)-disparlur) (Rys. 1). Gatunki te należą do jednych z najważniejszych szkodników w Polsce – stonka ziemniaczana głównie ziemniaka, a brudnica nieparka drzew liściastych – owocowych, parkowych i leśnych.



Rys 1. Struktury (+)-disparluru – feromonu płciowego brudnicy nieparki, i (S)-3,7-dimetylo-2-okso-6-okteno-1,3-diolu – feromonu agregacyjnego stonki ziemniaczanej.

Celem projektu jest opracowanie nowych metod syntezy tych dwóch związków a następnie użycie ich do zbadania ich rozkładu enzymatycznego w czułkach owadów. W przypadku (+)-disparluru wykryto już reakcję prowadzącą do jego inaktywacji – jest to hydroliza ugrupowania epoksydowego do diolu. Jednak hydrolaza epoksydowa – enzym katalizujący tę reakcję, nie została do tej pory zidentyfikowana i wyizolowana. W projekcie planowane jest sklonowanie cDNA kodującego ten enzym i ekspresja białka rekombinowanego. Dla feromonu agregacyjnego stonki ziemniaczanej ścieżka rozkładu nie jest dotychczas znana i konieczne jest ustalenie, jakie reakcje są zaangażowane w ten proces.

Planowane metody i narzędzia badawcze:

Feromon stonki ziemniaczanej został odkryty w roku 2002 [1] i opracowane już zostały dwie stereoselektywne metody jego syntezy. W pierwszej zastosowano jako substrat (S)-linalool [2], który jednak jest niedostępny komercyjnie i trzeba go izolować z olejku oleandrowego, co znacznie zwiększa koszty i wyklucza syntezę na większą skalę. W drugiej z metod syntezy tego feromonu wykorzystano mieszaninę racemiczną 2,3-epoksynerolu, którą następnie stereoselektywnie acylowano za pomocą lipazy z *Pseudomonas cepacia*. Niestety, wydajność reakcji wyniosła tylko 16% [3]. Konieczne jest więc opracowanie taniej metody, która pozwoliłaby na syntezę tego związku na dużą skalę.

W projekcie przewiduje się opracowanie takiej metody wychodzącej od kwasu askorbinowego lub sorbitolu – tanich związków naturalnych. Feromon ten zostanie następnie wykorzystany jako substrat do reakcji enzymatycznych z ekstraktami czułków samców i samic stonki ziemniaczanej. Produkty degradacji będą analizowane za pomocą chromatografu gazowego z detektorem masowym. Na podstawie zidentyfikowanych produktów najprawdopodobniej będzie możliwa identyfikacja enzymu(ów) zaangażowanych w ten proces.

Feromon brudnicy nieparki, odkryty prawie 40 lat temu [4], był pierwszym feromonem zawierającym ugrupowanie epoksydowe. Opracowano kilka metod jego syntezy, w tym syntezę związku znakowanego trytem [5-7]. Po inkubacji znakowanego izotopowo feromonu z ekstraktem czułków stwierdzono hydrolizę ugrupowania epoksydowego do diolu [5]. Do tej pory u owadów zidentyfikowano i wyizolowano tylko jeden enzym katalizujący taką reakcję – hydrolazę epoksydową hormonów jwenilnych [8, 9]. Homologiczne enzymy zidentyfikowano u kilku gatunków. Posiadają one silnie zachowane sekwencje aminokwasowe centrum aktywnego, co pozwala przewidywać, że zastosowanie kodujących je oligonukleotydów w reakcjach PCR z matrycą cDNA z czułków samców brudnicy nieparki pozwoli na sklonowanie hydrolazy epoksydowej hydrolizującej (+)-disparluru. Enzym zostanie następnie wyprodukowany w formie zrekombinowanej a zsyntezowany w formie znakowanej izotopowo feromon zostanie użyty do potwierdzenia jego specyficzności substratowej.

Innowacyjność oraz przydatność dla rozwoju regionu:

Opolszczyzna jest regionem rolniczym o wysokiej kulturze rolnej z dobrze rozwiniętym przemysłem przetwórstwa spożywczego. Duży procent areалу zajmuje uprawa ziemniaka oraz sady. Wydaje się, że opracowanie nowych, alternatywnych wobec tradycyjnych insektycydów i ekologicznych metod zwalczania dwóch ważnych szkodników upraw może przynieść poważne korzyści gospodarcze dla regionu. W świetle propagowanych obecnie w Europie bezpiecznych dla człowieka i środowiska technologii, zarówno w przemyśle jak i rolnictwie, oraz rosnących wymagań dotyczących zawartości pestycydów w środkach spożywczych, wprowadzenie selektywnych, nietoksycznych metod ochrony roślin powinno być traktowane priorytetowo. Metody te mogą znaleźć zastosowanie szczególnie na obszarach chronionych oraz w rolnictwie ekologicznym.

Znajomość enzymów zaangażowanych w procesy degradacji feromonów, poza walorem poznawczym, pozwala także na zaprojektowanie inhibitorów, które hamując rozkład feromonów zaburzają system komunikacji chemicznej owadów [10]. Pozwala to pracować całkowicie nowe techniki ochrony roślin, ponieważ same feromony z natury są związkami nietrwałymi i podatnymi na rozkład pod wpływem czynników środowiska.

Literatura:

- [1] J. C. Dickens, J. E. Oliver, B. Hollister, J. C. Davis, J. A. Klun (2002) Breaking a paradigm: Male-produced aggregation pheromone for the Colorado potato beetle. *J. Exp. Biol.*, **205**(13), 1925-1933
- [2] J. E. Oliver, J. C. Dickens, T. E. Glass (2002) (S)-3,7-Dimethyl-2-oxo-6-octene-1,3-diol: an aggregation pheromone of the Colorado potato beetle, *Leptinotarsa decemlineata* (Say). *Tetrahedron Lett.*, **43**, 2641-2643
- [3] T. Tashiro, K. Mori (2005) Enzyme-assisted synthesis of (S)-1,2-dihydroxy-3,7-dimethyl-6-octen-2-one, the male-produced aggregation pheromone of the Colorado potato beetle, and its (R)-enantiomer. *Tetrahedron: Asymm.*, **16**, 1801-1806
- [4] B. A. Bierl, M. Beroza, C. W. Collier (1970) Potent sex attractant of the gypsy moth: its isolation, identification, and synthesis. *Science*, **170**(953), 87-9.
- [5] G. D. Prestwich, S. M. Graham, J.-W. Kuo, R. G. Vogt (1989) Tritium-Labeled Enantiomers of Disparlure. Synthesis and in Vitro Metabolism. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 636-642.
- [6] S. H. S. Jayaraman, A. C. Oehlschlager (1999) An efficient enantioselective synthesis of (+)-Disparlur. *J. Org. Chem.*, **64**, 3719-3721.
- [7] J. A. H. Inkster, I. Ling, N. S. Honson, L. Jacquet, R. Gries, E. Plettner (2005) Synthesis of disparlure, using resolution on microcrystalline cellulose triacetate-I. *Tetrahedron: Asymm.*, **16**, 3773-3784
- [8] K. Touhara, G. D. Prestwich, (1993) Juvenile Hormone Epoxide Hydrolase: Photoaffinity Labeling, Purification and Characterization from Tobacco Hornworm Eggs. *J. Biol. Chem.*, **268**, 19604-19609
- [9] H. Wojtasek, G. D. Prestwich (1996) An Insect Juvenile Hormone-Specific Epoxide Hydrolase Is Related to Vertebrate Microsomal Epoxide Hydrolases, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **220**, 323-329
- [10] M. Maïbèche-Coisne, A. A. Nikonov, Y. Ishida, E. Jacquin-Joly, W.S. Leal (2004) Pheromone anosmia in a scarab beetle induced by in vivo inhibition of a pheromone-degrading enzyme. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **101**(31), 11459-64.

