

II Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej

Horyzonty Chemii



Wrocław

7-10 września 2014

Streszczenia

wykłady, komunikaty, postery

Wydział Chemii
Uniwersytet Wrocławski

II OGÓLNOPOLSKIE FORUM
CHEMII NIEORGANICZNEJ
HORYZONTY CHEMII

Streszczenia



Wrocław 2014

Streszczenie przyjęto do druku bez poprawek merytorycznych
i na odpowiedzialność autorów

*Publikacja współfinansowana ze środków budżetu Samorządu Województwa
Dolnośląskiego*

Projekt okładki:

Andrzej Gniewek

Ewa Mieczysłowska

Przygotowanie materiałów do druku:

Ewelina Silarska

Anna Wirwis

Stanisława Tarnowicz

©Copyright by Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski,

Wrocław 2014

Druk: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014

ISBN 978-83-60043-22-6

II OGÓLNOPOLSKIE FORUM CHEMII NIEORGANICZNEJ HORYZONTY CHEMII

Patronat Honorowy

prof. Marek Bojarski
Jego Magnificencja Rektor Uniwersytetu Wrocławskiego

prof. Lena Kolarska – Bobińska
Minister Nauki i Szkolnictwa Wyższego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Cezary Przybylski
Marszałek
Województwa Dolnośląskiego



**DOLNY
ŚLĄSK**

PATRONAT HONOROWY
MARSZAŁKA
WOJEWÓDZTWA
DOLNOŚLĄSKIEGO

dr Rafał Dutkiewicz
Prezydent
Miasta Wrocław



dr inż. Tomasz Zieliński
Prezes Zarządu Polskiej Izby
Przemysłu Chemicznego



POLSKA IZBA
PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

prof. Bogusław Buszewski
Prezes
Polskiego Towarzystwa Chemicznego



dr inż. Andrzej Puszyński
Prezes
Wrocławskiego Oddziału SITPChem



Komitet Naukowy

prof. dr hab. Anna M. Trzeciak – **Przewodnicząca** – *Uniwersytet Wrocławski*

prof. dr hab. Grażyna Stochel – *Uniwersytet Jagielloński*

prof. dr hab. Andrzej Kotarba – *Uniwersytet Jagielloński*

prof. dr hab. Jerzy Lisowski – *Uniwersytet Wrocławski*

prof. dr hab. Zbigniew Sojka – *Uniwersytet Jagielloński*

prof. dr hab. Eugeniusz Zych – *Uniwersytet Wrocławski*

Komitet Organizacyjny

dr Mariola Kuczer – **Przewodnicząca**

dr Alina Bieńko

dr inż. Andrzej Gniewek

dr hab. Lucjan Jerzykiewicz

dr inż. Alicja Kluczyk

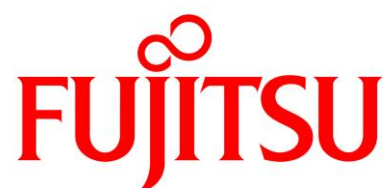
dr Barbara Łydźba – Kopczyńska

Sponsorzy

Sponsor Główny



Sponsorzy Srebrni



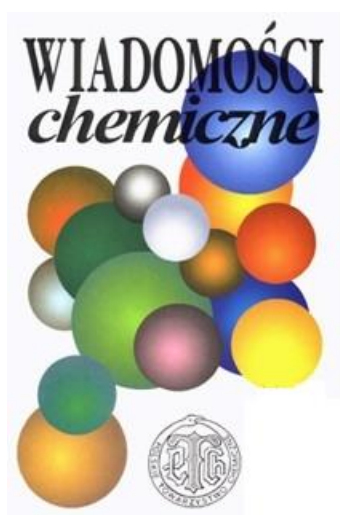
Wystawcy



SIGMA-ALDRICH®



Patronat medialny



Opieka medialna



PROGRAM

II OGÓLNOPOLSKIEGO FORUM CHEMII NIEORGANICZNEJ

Niedziela, 7 września 2014

Wydział Chemii, ul. Joliot-Curie 14

12.00-15.00	Rejestracja uczestników
15.00- 15.15	Uroczyste otwarcie konferencji
15.15-16.00	Wykład inauguracyjny: Bogdan Marciniak Katalityczna metalacja związków zawierających wiązanie węgiel (sp ² , sp)- wodór i heteroatom- wodór przez winylometaloidy

Oratorium Marianum (Uniwersytet Wrocławski), pl. Uniwersytecki 1

17.30	Przyjęcie powitalne
--------------	----------------------------

Poniedziałek, 8 września 2014

Wydział Chemii, ul. Joliot-Curie 14

9.00-9.30	Wykład nominowany przez prof. Adama Bielańskiego Lechosław Latos-Grażyński Karbaporfirynoidy w chemii metaloorganicznej
------------------	---

SESJA KATALIZY

Przewodniczący sesji: Zbigniew Sojka

9.35-9.50	Komunikat: Justyna Dobosz Aktywność katalityczna hydroksyapatytów otrzymanych metodą hydrotermalną w procesie parowego reformingu etanolu
9.55-10.10	Komunikat: Żaneta Kalemba-Jaje Mezoporowata krzemionka jako nośnik dla polimerowych katalizatorów aktywnych w reakcjach tworzenia estrów metylowych
10.15-10.30	Komunikat: Piotr Legutko Mieszane tlenki typu K _x M _y O _z (M = Mn, Fe, Co) jako efektywne katalizatory dopalania sadzy
10.35-11.00	Wystąpienia sponsorów

11.00-11.30	Przerwa
11.30-11.50	Wykład: Izabela Czełuśniak Alkilidlenowe kompleksy rutenu jako inicjatory reakcji katalitycznych alkinów
11.55-12.10	Komunikat: Tomasz Szumelda Wpływ zawartości au w katalizatorach bimetalicznych pdau/c, otrzymanych metodą „odwróconej mikroemulsji”, na selektywność w reakcji uwodorniania aldehydu cynamonowego
12.15-12.45	Wystąpienia sponsorów
13.00-14.30	Przerwa obiadowa

SESJA CHEMII BIONIEORGANICZNEJ

Przewodniczący sesji: Edward Szlyk

14.30-15.00	Wykład plenarny: Grażyna Stochel Fotochemia nieorganiczna dla środowiska i zdrowia
15.05-15.25	Wykład: Mirosław Karbowski Luminescencyjne nanocząstki dla zastosowań biologicznych
15.30-15.45	Komunikat: Justyna Pawlak Wpływ kompleksów Cu(II) z modyfikowanymi nukleozydami na cząsteczkę DNA
15.50-16.05	Komunikat: Anna Sykuła Wpływ modyfikacji cząsteczki hesperetyny na aktywność antyoksydacyjną
16.10-16.40	Przerwa
16.40-17.00	Wykład: Henryk Kozłowski Niezwykłe właściwości koordynacyjne polihistydylowych tagów
17.05-17.20	Komunikat: Marzena Symonowicz Hesperetynowa zasada Schiffa jako chelator jonów miedzi(II) i potencjalna nukleaza
17.25-17.40	Komunikat: Agnieszka Wojciechowska Kompleksy jonów metali z kwasem (2S)-2-amino-3-(4 hydroksyfenylo)propanowy
17.45-18.00	Komunikat: Małgorzata Zienkiewicz Związki koordynacyjne manganu(II) z N,O-donorowymi alkoholami heteroaromatycznymi jako małowcząsteczkowe modele katalazy manganowej

Wtorek, 9 września 2014

Wydział Chemii, ul. Joliot-Curie 14

8.30-9.00	Wykład plenarny: Paweł Kulesza Nanocząstki metali szlachetnych i tlenków metali przejściowych: ich struktura, stabilizacja, wzajemne oddziaływania i reaktywność elektrokatalityczna
------------------	--

SESJA CHEMII KOORDYNACYJNEJ I METALI GRUP GŁÓWNYCH

Przewodniczący sesji: **Barbara Sieklucka**

9.00-9.20	Wykład: Michał Barbasiewicz Od efektów π -elektronowych do koordynacji haloarenów – nowe koncepcje w projektowaniu kompleksów typu Hoveydy-Grubbsa
9.25-9.45	Wykład: Andrzej Kochel Synteza solwotermalna polimerów koordynacyjnych metali przejściowych
9.50-10.10	Wykład: Piotr Piszczek Kierunki syntezy wielordzeniowych okso-kompleksów tytanu(IV); charakterystyka strukturalna i spektroskopowa
10.15-10.30	Komunikat: Rafał Janicki Badania strukturalne i termodynamiczne tetrawęglanów Ln(III) i Cm(III)
10.35-10.50	Komunikat: Marta S. Krawczyk Sześciordzeniowe oksydokompleksy renu
10.50 -11.30	Przerwa
11.30-11.50	Wykład: Janusz Gregoliński Makrocycłe wywodzące się z trans-1,2-diaminocyklopentanu oraz 2,6-diformylopirydyny i ich kompleksy z jonami metali
11.55-12.15	Wykład: Edward Szlyk Związki koordynacyjne i nieorganiczne jako materiały hybrydowe
12.20-12.35	Komunikat: Joanna Masternak Wpływ wolnej pary elektronowej jonu centralnego na strukturę przestrzenną kompleksów ołowiu(II) z ligandami N, O-donorowymi
12.40-12.55	Komunikat: Robert Podgajny Oddziaływania anion- π w konstrukcji koordynacyjnych sieci wielordzeniowych
13.00-14.30	Przerwa obiadowa

SESJA NIEORGANICZNEJ CHEMII FIZYCZNEJ I MATERIAŁÓW

Przewodniczący sesji: Grażyna Stochel

14.30-14.50	Wykład: A. Sieklucka Poszukiwanie nowych magneto-optycznych materiałów molekularnych
14.55-15.15	Wykład: R. Bronisz O wpływie anionu na zjawisko spin crossover w 2d sieciach koordynacyjnych Fe(II)
15.20-15.35	Komunikat: K. Lenczewska Synteza oraz wpływ temperatury wygrzewania i zawartości domieszki jonów Bi ³⁺ na własności strukturalne i spektroskopowe nanokryształów GdVO ₄ : Eu ³⁺
15.40-15.55	Komunikat: K. J. Fijałkowski Nowa metoda syntezy borowo-azotowych wydajnych magazynów wodoru typu M(BH ₃ NH ₂ BH ₂ NH ₂ BH ₃)
16.00	Sesja posterowa + Kolacja

Środa, 10 września 2014

Wydział Chemii, ul. Joliot-Curie 14

Przewodniczący sesji: Eugeniusz Zych

9.35-9.55	Wykład: Z. Sojka Morfologia, struktura elektronowa, procesy przeniesienia ładunku i spinu w kontekście właściwości redoksowych nanospineli kobaltowych
10.00-10.20	Wykład: T. Jaroń Nowa metoda syntezy bogatych w wodór borowodorków
10.25-10.40	Komunikat: B. Nowicka Porowate magnetyczne polimery koordynacyjne z mostkami cyjankowymi
10.45-11.00	Komunikat: P. Pietrzyk Heterogeniczne karbonylowe kompleksy niklu o niskiej koordynacji - badania spektroskopowe i modelowanie molekularne
11.00 -11.30	Przerwa
11.30-11.50	Wykład: M. Samoć Absorpcja wielofotonowa w materiałach nieorganicznych i jej zastosowania

<p>11.55-12.10</p>	<p>Komunikat: A. Topolski Kinetyka i mechanizm reakcji substytucji w dwurdzeniowych kompleksach platyny(II)</p>
<p>12.15- 12.30</p>	<p>Komunkat: J. Kuncewicz Fotosensybilizacja nieorganicznych półprzewodników szerokopasmowych oparta na procesie wstrzyknięcia dziury</p>
<p>12.35</p>	<p>Zakończenie konferencji</p>

SPIS STRESZCZEŃ

WYKŁADY I KOMUNIKATY	25
Wykład inauguracyjny	
Katalityczna metalacja związków zawierających wiązanie węgiel (sp ² , sp)- wodór i heteroatom- wodór przez winylometaloidy (<i>B. Marciniak</i>)	27
Wykład nominowany przez prof. Adama Bielańskiego	
Karbaporfirynoidy w chemii metaloorganicznej (<i>L. Latos-Grażyński</i>)	28
Wykład plenarny	
Fotochemia nieorganiczna dla środowiska i zdrowia (<i>Grażyna Stochel</i>)	29
Wykład plenarny	
Nanocząstki metali szlachetnych i tlenków metali przejściowych: ich struktura, stabilizacja, wzajemne oddziaływania i reaktywność elektrokatalityczna (<i>Paweł Kulesza</i>)	30
KATALIZA	31
W-1	
Alkilidenowe kompleksy rutenu jako inicjatory reakcji katalitycznych alkinów (<i>I. Czełusniak</i>)	33
K-1	
Aktywność katalityczna hydroksypatytów otrzymanych metodą hydrotermalną w procesie parowego reformingu etanolu (<i>J. Dobosz</i>)	34
K-2	
Mezoporowata krzemionka jako nośnik dla polimerowych katalizatorów aktywnych w reakcjach tworzenia estrów metylowych (<i>Ż. Kalemba-Jaje</i>)	35
K-3	
Mieszane tlenki typu K _x M _y O _z (M = Mn, Fe, Co) jako efektywne katalizatory dopalania sadzy (<i>P. Legutko</i>).....	36
K-4	
Wpływ zawartości au w katalizatorach bimetalicznych pdau/c, otrzymanych metodą „odwróconej mikroemulsji”, na selektywność w reakcji uwodorniania aldehydu cynamonowego (<i>T. Szumelda</i>)	37

CHEMIA BIONIEORGANICZNA	39
W-2	
Luminescencyjne nanocząstki dla zastosowań biologicznych (<i>M. Karbowski</i>).....	41
W-3	
Niezwykłe właściwości koordynacyjne polihistydylowych tagów (<i>H. Kozłowski</i>).....	42
K-5	
Wpływ kompleksów Cu(II) z modyfikowanymi nukleozydami na cząsteczkę DNA (<i>J. Pawlak</i>)	43
K-6	
Wpływ modyfikacji cząsteczki hesperetyny na aktywność antyoksydacyjną (<i>A. Sykuła</i>)	44
K-7	
Hesperetynowa zasada Schiffa jako chelator jonów miedzi(II) i potencjalna nukleaza (<i>M. Symonowicz</i>)	45
K-8	
Kompleksy jonów metali z kwasem (2S)-2-amino-3-(4 hydroksyfenylo)propanowym (<i>A. Wojciechowska</i>).....	46
K-9	
Związki koordynacyjne manganu(II) z N,O-donorowymi alkoholami heteroaromatycznymi jako małowcząsteczkowe modele katalazy manganowej (<i>M. Zienkiewicz</i>).....	47
CHEMIA KOORDYNACYJNA I CHEMIA METALI GRUP GŁÓWNYCH	49
W-4	
Od efektów π -elektronowych do koordynacji haloarenów – nowe koncepcje w projektowaniu kompleksów typu Hoveydy-Grubbsa (<i>M. Barbasiewicz</i>)	51
W-5	
Synteza solwotermalna polimerów koordynacyjnych metali przejściowych (<i>A. Kochel</i>).....	52
W-6	
Kierunki syntezy wielordzeniowych okso-kompleksów tytanu(IV); charakterystyka strukturalna i spektroskopowa (<i>P. Piszczek</i>)	53

W-7	Makrocykle wywodzące się z <i>trans</i> -1,2-diaminocyklopentanu oraz 2,6-diformylopirydyny i ich kompleksy z jonami metali (<i>J. Gregoliński</i>).....	54
W-8	Związki koordynacyjne i nieorganiczne jako materiały hybrydowe (<i>E. Szłyk</i>)	55
K-10	Badania strukturalne i termodynamiczne tetrawęglanów Ln(III) i Cm(III) (<i>R. Janicki</i>)	56
K-11	Sześciordzeniowe oksydokompleksy renu (<i>M. S. Krawczyk</i>)	57
K-12	Wpływ wolnej pary elektronowej jonu centralnego na strukturę przestrzenną kompleksów ołowiu(II) z ligandami N, O-donorowymi (<i>dr J. Masternak</i>)	58
K-13	Oddziaływania anion- π w konstrukcji koordynacyjnych sieci wielordzeniowych (<i>R. Podgajny</i>)	59
	FIZYCZNA CHEMIA NIEORGANICZNA I MATERIAŁY	63
W-9	Poszukiwanie nowych magneto-optycznych materiałów molekularnych (<i>B. Sieklucka</i>)	65
W-10	O wpływie anionu na zjawisko spin crossover w 2d sieciach koordynacyjnych Fe(II) (<i>R. Bronisz</i>).....	66
W-11	Morfologia, struktura elektronowa, procesy przeniesienia ładunku i spinu w kontekście właściwości redokswych nanospinelu kobaltowych (<i>Z. Sojka</i>)	67
W-12	Nowa metoda syntezy bogatych w wodór borowodorków (<i>T. Jaroń</i>)	68
W-13	Absorpcja wielofotonowa w materiałach nieorganicznych i jej zastosowania (<i>M. Samoć</i>).....	69

K-14

Synteza oraz wpływ temperatury wygrzewania i zawartości domieszki jonów Bi³⁺ na własności strukturalne i spektroskopowe nanokryształów GdVO₄: Eu³⁺ (*K. Lenczewska*) 70

K-15

Nowa metoda syntezy borowo-azotowych wydajnych magazynów wodoru typu M(BH₃NH₂BH₂NH₂BH₃) (*K.J. Fijałkowski*) 71

K-16

Porowate magnetyczne polimery koordynacyjne z mostkami cyjankowymi (*B. Nowicka*) 72

K-17

Heterogeniczne karbonylowe kompleksy niklu o niskiej koordynacji - badania spektroskopowe i modelowanie molekularne (*P. Pietrzyk*) 73

K-18

Kinetyka i mechanizm reakcji substytucji w dwurdzeniowych kompleksach platyny(II) (*A. Topolski*) 74

K-19

Fotosensybilizacja nieorganicznych półprzewodników szerokopasmowych oparta na procesie wstrzyknięcia dziury (*J. Kuncewicz*) 75

SESJA POSTEROWA 77

KATALIZA 79

P-1

Reakcje hydroformylowania alkenów bez rozpuszczalnika (*Waleed Al-Salahi*) 81

P-2

Kompleksy palladu jako katalizatory w reakcjach otrzymywania acetylenowych pochodnych benzoksazyn (*A. Arendt*) 82

P-3

Palladowe katalizatory polimerowe w reakcji Suzuki-Miyaura (*S. Flaga*) 83

P-4	
	Optymalizacja promocji potasem nośnikowego katalizatora $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ (<i>S. Gudyka</i>) 84
P-5	
	Reakcje alkinów termilanych z aminami w obecności kompleksu <i>cis</i> - $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PIP})_2]$ (<i>P. Kocięcka</i>) 85
P-6	
	Reakcja arylowania olefin katalizowana anionowymi kompleksami palladu(II) (<i>E. Silarska</i>) 86
P-7	
	Hydroksylowe ciecze jonowe jako ko-katalizatory w reakcji Hecka sprzęgania bromobenzenu z akrylanem butylu (<i>S. Tarnowicz</i>) 87
P-8	
	Wpływ cieczy jonowych na aryłację cykloheksenu, katalizowaną $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ w obecności Al_2O_3 (<i>A. Wirwis</i>) 88
P-9	
	Karbonylujące sprzęganie typu Suzuki katalizowane związkami kompleksowymi palladu z ligandami wodorospirofosforanowymi (<i>P. Wójcik</i>) 89
P-10	
	Kompleksy aminofenolanowe cynku w polimeryzacji rop cyklicznych estrów (<i>D. Jędrzkiewicz</i>) 90
	CHEMIA KOORDYNACYJNA I CHEMIA METALI GRUP GŁÓWNYCH 91
P-11	
	Badania strukturalne i spektroskopowe analogów kompleksów skorpionowych otrzymanych z metalicznego kobaltu (<i>A. Adach</i>) 93
P-12	
	Reakcje związków alkiloglinowych z 6,7-dihydro-5H-pirololo[1,2-a]imidazol-7-olem (<i>D. Basiak</i>) 94
P-13	

Trójrzeniowe kompleksy lantanowców(III) z chiralnymi ligandami makrocyklicznymi typu 3+3 (<i>T. Bereta</i>).....	95
P-14	
Synteza i charakterystyka nowych bitopowych ligandów N,O-donorowych (<i>M. Biernacka</i>)	96
P-15	
Efekty chiralne kompleksów lantanowców z ligandem makrocyklicznym (<i>A. Gerus</i>)	97
P-16	
Charakterystyka przemysłowego katalizatora do rozkładu podtlenku azotu (<i>A. Grodzka</i>)	98
P-17	
σ -poliynowe kompleksy palladu(II): nowe podejście syntetyczne z wykorzystaniem 1-bromopoliynów (<i>N. Gulia</i>).....	99
P-18	
Oktameryczne silseskwioxany – synteza i badania reaktywności (<i>M. Janeta</i>)	100
P-19	
Synteza, struktura i właściwości nowego polimeru koordynacyjnego heksametylenotetraminy z mrówczanem miedzi(II) (<i>T. J. Lukianova</i>).....	101
P-20	
Ewaluacja metody syntezy borowodorków (<i>P. Orłowski</i>).....	102
P-21	
Amidoborany rubidu i cezu (<i>R. Owarzany</i>).	103
P-22	
Synteza nietemplatowana i templatowania makrocykli heterochiralnych wywodzących się z <i>trans</i> -1,2-diaminocyklopentanu oraz 2,6- diformylopirydyny (<i>T. Paćkowski</i>).....	104
P-23	
1-jodopoliiny jako prekursorzy poliynowych kompleksów palladu(II) (<i>B. Pigulski</i>)	105
P-24	
Związki kompleksowe rutenu zawierające aminometylofosfiny (<i>M. Płotek</i>).....	106
P-25	

N-etylopiperazynowa aminometylofosfina jako ligand chelatujący (*M. Płotek*)..... 107

P-26

Kompleksy halogenków miedzi(I) z PPh_3 i diiminami aromatycznymi - aspekty strukturalne i elektronowe (*R. Starosta*)..... 108

FIZYCZNA CHEMIA NIEORGANICZNA I MATERIAŁY..... 113

P-27

Wpływ temperatury aktywacji na właściwości fizykochemiczne popiołów lotnych i popiołów lotnych modyfikowanych chitozanem (*A.Adamczuk*)..... 115

P-28

Otrzymywanie i badanie właściwości nowych kompleksów miedzi(II) i srebra(I) z *N,O*-donorowymi ligandami oraz ich zastosowanie do otrzymywania cienkich warstw (*M. Barwiołek*) 116

P-29

Nowe regularne molibdeniano-wolframiany dotowane jonami ziem rzadkich jako potencjalne materiały laserowe (*M. Bieza*)..... 117

P-30

Właściwości termoluminescencyjne ceramiki $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},\text{Ti}$ (*P. Bolek*)..... 118

P-31

Wspólna sorpcja U(VI) i fosforanów(V) na bentonicie (*E. Grabias*)..... 119

P-32

Właściwości spektroskopowe spieków ceramicznych $\text{HfO}_2:\text{Ti}$ (*K. Fiączyk*)..... 120

P-33

Właściwości strukturalne i fotofizyczne kompleksów Ln^{3+} z sulfonamidofosforanami (*E. Kasprzycka*) 121

P-34

Kompleksy Cu–4f–Cu oraz Cu–4f z <i>N,N'</i> -bis(5-bromo- 2-hydroxy-3-metoksybenzylideno)-propyleno-1,3-diaminą– struktura i właściwości magnetyczne (<i>J. Klak</i>)	122
P-35	
Heterometaliczne kompleksy alkoksyłowe jako prekursorzy materiałów luminescencyjnych (<i>M.Kosińska-Klähn</i>)	123
P-36	
Sorbenty hybrydowe - efektywne materiały do usuwania jonów metali i półmetali ciężkich (<i>M. Kowalczyk</i>).....	124
P-37	
Kompozyty multiferroikowe na bazie SrFe ₁₂ O ₁₉ oraz CoFe ₂ O ₄ (<i>K. Kowalska</i>)	125
P-38	
Luminescencja produktów sorpcji U(VI) na krzemionce w obecności fosforanów (<i>A. Lipke</i>).....	126
P-39	
Magnetyzm i struktura nowych, heterometalicznych kompleksów metali przejściowych z makrocyclicznym, chiralnym ligandem aminowym 3+3 (<i>M. Löffler</i>).....	127
P-40	
Synteza, badania strukturalne i spektroskopowe Sr ₂ SiO ₄ domieszkowanego jonami Ce (<i>A. Madej</i>).....	128
P-41	
Oddziaływania grup fosforanowych i fosfonianowych z kationami metali - wpływ na rozkład gęstości elektronowych (<i>A. Mermer</i>)	129
P-42	
Właściwości koordynacyjne i fotofizyczne kompleksu Eu(III) z pirydynową pochodną kwasu aminodifosfonowego (<i>A. Mondry</i>)	130
P-43	
Struktura krystaliczna soli sodowej estru hipodifosforanowego (<i>M. Otręba</i>)	132
P-44	

Nowe luminofory germanianowe o strukturze granatu dla białych diod LED (<i>D. Pasiński</i>).....	132
P-45	
Synteza i badanie właściwości optycznych krystalicznego fumaranu europu(III) (<i>N. Pawlak</i>).....	133
P-46	
Addukty małych cząsteczek zawierających azot z jonami metali w zeolitach – badania struktury elektronowej (<i>K. Podolska-Serafin</i>)	134
P-47	
Właściwości luminescencyjne $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ domieszkowanego jonami Ce^{3+} i Mn^{2+} (<i>M. Puchalska</i>)	135
P-48	
Elektroprotyczny rozkład nadtlenu wodoru na powierzchniach amorficznych tlenków (<i>K. Sobańska</i>)	136
P-49	
Borowodorki jako prekursorzy borków metali na przykładzie Mg i Sc (<i>A. Starobrat, W. Wegner</i>)	137
P-50	
Struktura i spektroskopia związków Eu(II) z kwasem (+) kamforosulfonowym (<i>P. Starynowicz</i>)	138
P-51	
Otrzymywanie nanoproszków azotku miedzi w reakcji amonolizy (<i>R. Szczęsny</i>)	139
P-52	
Wytwarzanie, morfologia i właściwości spektroskopowe $\text{LuPO}_4:\text{Eu}$ w formie spieków (<i>J. Zeler</i>)	140
CHEMIA BIONIEORGANICZNA	141
P-53	
Organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe jako nośniki niesteroidowych leków przeciwzapalnych (<i>M. Baltrukiewicz</i>)	143

P-54

Właściwości fizyko-chemiczne, aktywność antybakteryjna oraz oddziaływanie z DNA nowych kompleksów miedzi(I) z pochodnymi chinolonów (*A. Bykowska*)..... 144

P-55

Kompleksy miedzi(I) z fosfinową pochodną sparfloksacyny (*U. K. Komarnicka*)..... 145

P-56

Kompleksy miedzi(II) z *neb*-kolostatyną i jej analogiem z mutacją punktową (P4A).
Struktura, trwałość, apoptoza (*M. Kuczer*)..... 146

P-57

Kompleksy miedzi(II) z pochodnymi alloferonu 1 zawierającymi dwie reszty histydynowe
struktura, trwałość, apoptoza (*A. Matusiak*)..... 147

P-58

Wpływ wiązania jonów miedzi(II) na strukturę kolistyny oraz zdolność degradacji kwasów
nukleinowych przez ten antybiotyk (*K. Stokowa-Sołtys*)..... 148

P-59

Oddziaływania jonów Zn(II) z N,N-podstawionymi pochodnymi kwasu aminometano-1,1-
difosfonowego (*M. Szpak*)..... 149

P-60

Hipodifosforany guanidyny (*V. Kinzhybalo*) 1490

P-61

Badanie sorpcji kompleksów Zn(II) z GLDA na jonicie Lewatit MK 51
(*I. Pańczuk-Figura*).....151

P-62

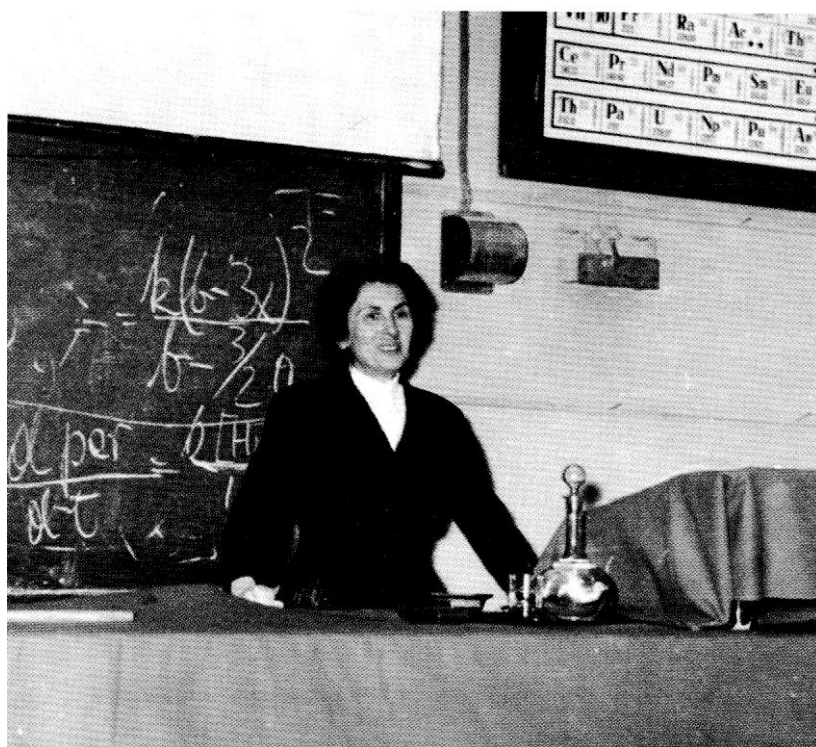
Struktura i właściwości magnetyczne związków manganu z 2-metoksyetanołem
(*M. Sobocińska*).....152



Rok 1969 Budowa Instytutu Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego



Prace społeczne



Prof. B. Trzebiatowska- Jeżowska



Pani Profesor z uczniami: (od lewej) Z. Grzymalski, J. Kaleciński i J.J. Ziółkowski

WYKŁADY I KOMUNIKATY

Wykład inauguracyjny

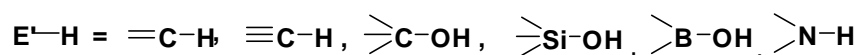
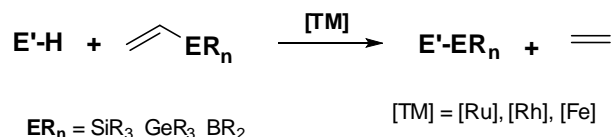
KATALITYCZNA METALACJA ZWIĄZKÓW ZAWIERAJĄCYCH WIĄZANIE WĘGIEL (sp², sp)- WODÓR I HETEROATOM- WODÓR PRZEZ WINYLOMETALOIDY

Bogdan Marciniak^{1,2}

¹ Centrum Zaawansowanych Technologii UAM, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań,
Bogdan.Marciniak@amu.edu.pl

² Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614
Poznań

Odkryta w zespole poznańskim katalityczna aktywacja wiązań Csp²-H w olefinach przez winylosilany została w ciągu ostatnich dziesięciu lat rozszerzona na inne metaloidy (bor, german) i inne wiązania Csp-H i heteroatom-wodór. Badania katalityczne i mechanistyczne wskazują na nową rolę związków winylometaloidowych jako czynników metalujących i akceptorów wodoru, co ilustruje poniższe równanie ogólne [1]:



Reakcja jest katalizowana kompleksami metali przejściowych (głównie Ru, Rh) zawierających wiązanie TM-E (związki metalonieorganiczne) i TM-H [2].

W trakcie wykładu zostaną przedstawione wyniki ostatnich badań katalitycznych i mechanistycznych, a także ich zastosowanie w syntezie organicznej [3] oraz syntezie molekularnych i makromolekularnych związków metaloorganicznych jako prekursorów hybrydowych materiałów nieorganiczno-organicznych.

Literatura:

1. B. Marciniak, *Acc. Chem. Res.* **40** (2007) 943.
2. B. Marciniak, P. Pawluć, C. Pietraszuk, *Inorganometallic Chemistry*, Inorganic and Bio-Inorganic Chem., (Ed. I. Bertini) in *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, Developed Under the Auspices of the UNESCO, Eolss Pub., Oxford, UK, 2007.
3. P. Pawluć, W. Pukała, B. Marciniak, *Eur. J. Chem.*, **2** (2010) 219.

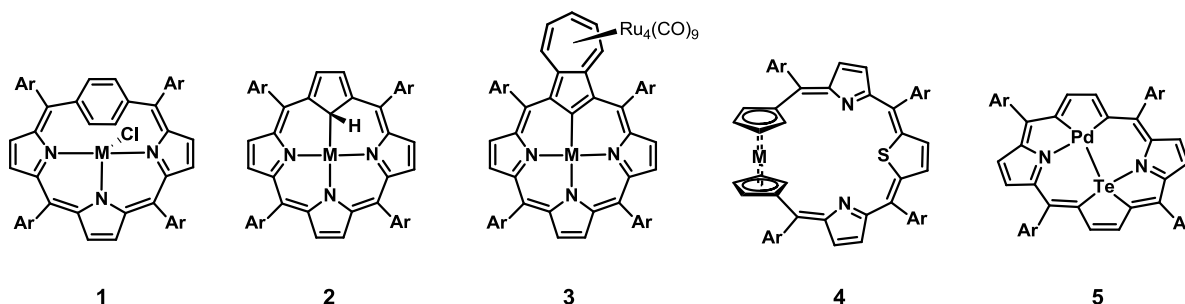
Wykład nominowany przez prof. Adama Bielańskiego

KARBAPORFIRYNOIDY W CHEMII METALOORGANICZNEJ

Lechosław Latos-Grażyński

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
e-mail: lechoslaw.latos-grazynski@chem.uni.wroc.pl

Modyfikacje centrum koordynacyjnego porfirynoidów to oryginalna droga do kontroli ich właściwości koordynacyjnych a w konsekwencji reaktywności, preferowanej struktury czy też aktywności w procesach katalitycznych. Makrocykle te zachowują szkielet porfiryny, wprowadzając do centrum koordynacyjnego atom lub atomy węgla. Ulokowanie jonu metalu w rdzeniu koordynacyjnym karbaporfirynoidu prowadzi do szczególnej protekcji wiązania metal-węgiel i pozwala na stabilizację unikatowych stopni utlenienia i stanów koordynacyjnych w otoczeniu metaloorganicznym. Więzy geometryczne narzucone przez strukturę karbaporfirynoidu wymuszają odległość między jonem metalu a wbudowanym pierścieniem karbocyklicznym, klasyfikowaną jako pośrednią między regularnym wiązaniem a oddziaływaniami van der Waalsa.



Koordinacja jonu metalu stymuluje specyficzną wewnątrzcząsteczkową reaktywność karbaporfirynoidów i kreuje unikatowe motywy koordynacyjne, zilustrowane reprezentatywnymi przykładami 1 - 5.

- Reaktywność jednostki fenylenowej ulega fundamentalnej zmianie w kompleksach palladu(II), rodu(III) oraz złota(III) z *p*-benzoporfiryną 1. W układach tych następuje kontrakcja *p*-fenylenu do cyklopentadienu, prowadząca w rezultacie do pierwszych kompleksów „prawdziwej” 21-karbaporfiryny 2 [1,2].
- Fragment azulenowy kompleksu jonu metalu(II) z azuliporfiryną działa jako metaloorganiczna platforma, koordynująca klastery $[Ru_4(CO)_9]$ 3 [3].
- Fuzja ferrocenofanu i porfirynoidu generuje ferrocenoporfirynową hybrydę 4 i jej zredukowaną pochodną 4-H₂, które demonstrują cechy odpowiednio metalocyklicznej antyaromatyczności lub aromatyczności, wynikającej z delokalizacji elektronów z udziałem fragmentu ferrocenylowego [4].
- Unikatowa transformacja kompleksu palladu(II) z 21,23-ditelluraporfiryną prowadzi do podstawienia telluru palladem z utworzeniem 21-pallada-23-telluraporfiryny 5 [5].

Literatura

1. B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, L. Szterenberga, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 6587.
2. B. Szyszko, K. Kupietz, L. Szterenberga, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 1376.
3. M. Białek, L. Latos-Grażyński, *Chem. Commun.* 50 (2014) w druku.
4. I. Grocka, ; L. Latos-Grażyński; M. Stępień *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 1044.
5. E. Pacholska-Dudziak, M. Szczepaniak, A. Książek, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (2013) 8898.

WP-1

FOTOCHEMIA NIEORGANICZNA DLA ŚRODOWISKA I ZDROWIA

Grażyna Stochel, Wojciech Macyk, Zofia Stasicka

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków,
stochel@chemia.uj.edu.pl*

Procesy fotochemiczne zachodzące w przyrodzie mają decydujący wpływ na środowisko i życie na Ziemi. Materia nieorganiczna dzięki swej różnorodności chemicznej i strukturalnej oferuje bogactwo elektronowych stanów wzbudzonych i ich ścieżek dezaktywacji. Studia nad mechanizmami i skutkami procesów fotochemicznych i fotofizycznych będących następstwem oddziaływania światła z materią nieorganiczną pochodzenia naturalnego jak i antropogenicznego oraz wskazanie możliwości zastosowań, a także ewentualnych zagrożeń niesionych przez te procesy, to interdyscyplinarny obszar badawczy z wieloma wyzwaniami odpowiadającymi strategii zrównoważonego rozwoju społecznego i gospodarczego. W referacie na przykładzie projektów własnych oraz danych literaturowych omówione zostaną wybrane kierunki badań z zakresu fotobiologii, fotochemii środowiska i fotomedycyny.

Literatura:

1. K. Szaciłowski, W. Macyk, A. Drzewiecka-Matuszek, M. Brindell and G. Stochel, „Bioinorganic Photochemistry: Frontiers and mechanisms”, *Chem. Rev.* **105** (2005) 2647-2694.
2. G. Stochel, M. Brindell, W. Macyk, Z. Stasicka, K. Szaciłowski, *Bioinorganic photochemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, United Kingdom, 2009.
3. R. van Eldik, G. Stochel (editors), *Inorganic Photochemistry, Advances in Inorganic Chemistry, Volume 63*, Elsevier, Academic Press, 2011.
4. M.D. Ward, J. Weinstein (editors), Dalton Discussion 13: Inorganic photophysics and photochemistry: Fundamentals and applications (DD13), *Dalton Transactions*, **41** (2012) 13003-13220.
5. Z. Stasicka, *Procesy fotochemiczne w środowisku*, Wyd. Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2001.
6. W. Macyk, K. Szaciłowski, G. Stochel, M. Buchalska, J. Kuncewicz, P. Łabuz “*Titanium(IV) complexes as direct TiO₂ photosensitizers*”, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 2687-2701.
7. M. Buchalska, J. Kuncewicz, E. Świątek, P. Łabuz, T. Baran, G. Stochel, W. Macyk “*Photoinduced hole injection in semiconductor-coordination compound systems*” *Coord. Chem. Rev.* **257** (2013) 767-775.

WP-2

NANOCZĄSTKI METALI SZLACHETNYCH I TLENKÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH: ICH STRUKTURA, STABILIZACJA, WZAJEMNE ODDZIAŁYWANIA I REAKTYWNOŚĆ ELEKTROKATALITYCZNA

Paweł J. Kulesza

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

Idealne układy katalityczne, a w szczególności te działające w warunkach dynamicznego pomiaru elektrochemicznego związanego z przepływem prądu wymagają wykorzystania nie tylko aktywnych ale i dobrze przewodzących elektronowo matryc czy nośników dla dobrze rozdrobionych centrów katalitycznych (np. metalicznych czy molekularnych). Układy elektrokatalityczne o potencjalnym znaczeniu do konstrukcji niskotemperaturowych ogniw paliwowych wymagają zastosowania reaktywnego katalizatora (w zwykłe w postaci nanocząstek metali szlachetnych lub ich stopów) oraz matrycy lub nośnika umożliwiającego łatwy dostęp elektronu i ruch jonu (protonu). Przedmiotem naszych zainteresowań są takie reakcje jak elektroredukcja tlenu [1] czy utlenianie małowcząsteczkowych alkoholi, a w szczególności metanolu i etanolu. Ten ostatni układ wydaje się bardzo obiecujący (teoretycznie może uczestniczyć 12 elektronów), ale proces utleniania etanolu wymaga rozerwania wiązania węgiel-węgiel i zwykle produktem nie jest CO₂, ale takie niepożądane produkty jak kwas czy aldehyd octowy. Również redukcja tlenu jest procesem skomplikowanym zwykle prowadzącym do wytworzenia pewnych ilości agresywnego nadtlenu wodoru. W literaturze proponuje się katalizatory bimetaliczne typu Pt-Pd (redukcja tlenu), Pt-Ru czy Pt-Sn (utlenianie alkoholi). Bardzo interesujące wydaje się wykorzystanie matryc wybranych tlenków metali przejściowych (np. molibdenu czy wolframu) i związanych z nimi polioksometalanów. W naszych pracach opracowaliśmy metodologię przygotowywania ultra-cienkich warstw (od sub-monowarstw do kilku monowarstw) tlenkowych stabilizujących i aktywujących nanocząstki metali szlachetnych. Badania odidziaływań metal – tlenek metalu są poparte pomiarami wysokorozdzielczego XPS wykonanymi na układzie synchrotronowym w Helmholtz-Zentrum w Berlinie. Z tych prac jednoznacznie wynika, że w wyniku oddziaływań metal – tlenek metalu zmieniają się gęstości elektronowe na granicy faz, a tym samym zdolności do adsorpcji reagenta prowadzącej do jego aktywacji. Przygotowanie układów elektrokatalitycznych o kontrolowanym składzie i morfologii prowadzi do zmian w mechanizmach reakcji, przykładowo do zmniejszenia ilości tworzącego się nadtlenu wodoru jako produktu pośredniego czy pasywnujących adsorbatów typu CO. Badanie te mają charakter podstawowy chociaż dotyczą bardzo istotnego znaczenia technologicznego jak projektowanie nowych rozwiązań dla niskotemperaturowych ogniw paliwowych czy fotoelektrolizerów rozkładu wody dla potrzeb energetyki wodorowej. W tym ostatnim przypadku, zamierzamy zaprezentować nasze ostatnie wyniki dotyczące aktywacji takich fotoabsorbujących tlenków (np. WO₃) [2] poprzez zastosowanie efektu plazmonowego pochodzącego od nanocząstek złota stabilizowanych polianionami molibdenowymi. Nasze obserwacje będą poparte wynikami pomiarów elektrochemicznych, mikroskopowych i spektroskopowych.

[1] R. Włodarczyk, A. Kolary-Zurowska, R. Marassi, M. Chojak, P.J. Kulesza, *Electrochimica Acta*, **52**, 3958 (2007).

[2] B.D. Alexander, P.J. Kulesza, I. Rutkowska, R. Solarska, J. Augustynski, *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 2298 (2008).

KATALIZA

W-1

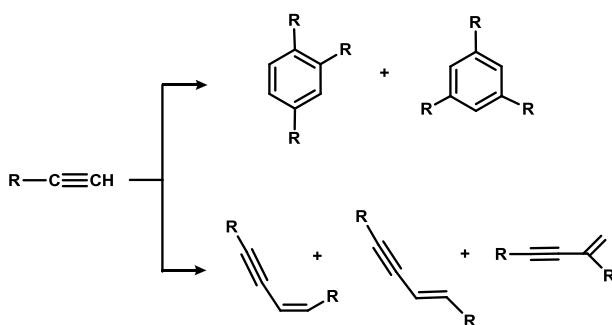
ALKILIDENOWE KOMPLEKSY RUTENU JAKO INICJATORY REAKCJI KATALITYCZNYCH ALKINÓW

Izabela Czeluśniak¹, Jarosław Handzlik²

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, e-mail: izabela.czelusniak@chem.uni.wroc.pl

² Wydział Inżynierii Chemicznej i Technologii, Politechnika Krakowska, Warszawska 24, 31-155 Kraków, e-mail: jhandzlik@pk.edu.pl

Procesy dimeryzacji i cyklotrimeryzacji alkinów są niezwykle ważnym narzędziem

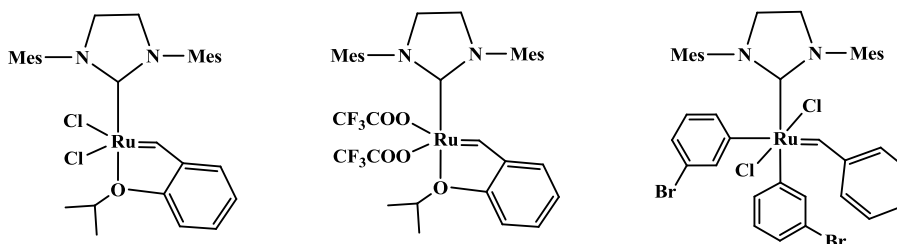


Schemat 1.

nowoczesnej chemii organicznej (schemat1) [1]. Skutecznymi inicjatorami tych reakcji okazały się kompleksy rutenu, kobaltu, niklu, palladu, molibdenu i in. [2]. Wśród stosowanych kompleksów rutenu na szczególną uwagę zasługują alkilidenowe kompleksy rutenu (kompleksy Grubbsa), które charakteryzują się doskonałą stabilnością na powietrzu i wysoką tolerancją w stosunku do grup funkcyjnych. Co więcej, kompleksy Grubbsa pierwszej

generacji są aktywne zarówno w dimeryzacji jak i cyklotrimeryzacji alkinów [3].

W komunikacie zaprezentowane zostaną wyniki badań katalitycznych reakcji fenyloacetyleny w obecności alkilidenowych kompleksów rutenu drugiej generacji nie posiadających ligandów fosfinowych (rysunek 1). W celu uzyskania informacji na temat mechanizmu inicjowania reakcji katalitycznej fenyloacetyleny w obecności badanych kompleksów przebieg reakcji badano w próbówce NMR. W interpretacji otrzymanych wyników posłużono się także obliczeniami DFT. Na podstawie otrzymanych wyników podjęta zostanie próba wyjaśnienia mechanizmu inicjowania dimeryzacji/cyklotrimeryzacji alkinu w obecności kompleksu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(3\text{-Br-py})_2(\text{IMesH}_2)]$.



Rysunek 1

Literatura:

1. S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.*, **100** (2000) 2901.
2. M. Lasutens, W. Klute, W. Tam, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 49.
3. K. Melis et al., *J. Organomet. Chem.*, **671** (2003) 131; *J. Org. Chem.*, **659** (2002) 159.

K-1

AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA HYDROKSYAPATYTÓW OTRZYMANÝCH METODĄ HYDROTHERMALNĄ W PROCESIE PAROWEGO REFORMINGU ETANOLU

Justyna Dobosz¹, Sylwia Hull², Mirosław Zawadzki¹

¹ Oddział Chemii Nanomateriałów i Katalizy, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Okólna 2, 50-950 Wrocław, J.Dobosz@int.pan.wroc.pl

² Zakład Chemii i Technologii Paliw, Politechnika Wrocławska, Gdańska 7/9, 50-34 Wrocław, sylwia.hull@pwr.wroc.pl

Parowy reforming etanolu ($C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$) jest rozważany jako jedna z metod produkcji wodoru. Obecnie, około 95% H_2 jest pozyskiwane w procesie parowego reformingu gazu ziemnego. Jednakże, wyczerpujące się złoża paliw kopalnych oraz rosnące zanieczyszczenia powietrza przyczyniają się do poszukiwania alternatywnych metod otrzymywania wodoru. Parowy reforming etanolu zapewnia produkcję H_2 z przyjaznych środowisku i odnawialnych źródeł energii z uwagi na możliwość pozyskiwania bioetanolu w procesie fermentacji biomasy, np. trzciny cukrowej czy ziaren zbóż. Ponadto, taki proces produkcji wodoru nie powoduje wzrostu emisji dwutlenku węgla, gdyż powstający CO_2 jest wykorzystywany przez rośliny w procesie fotosyntezy [1, 2].

Przedmiotem badań prezentowanej pracy było scharakteryzowanie oraz porównanie właściwości katalitycznych w procesie parowego reformingu etanolu, hydroksyapatytów domieszkowanych i impregnowanych jonami kobaltu i ceru. Syntezę hydrotermalną prowadzono w autoklawie mikrofalowym przez 60 min. w warunkach podwyższonego ciśnienia (50 bar) oraz temperatury (200°C). Strukturę i morfologię związków badano za pomocą metod: XRD, SEM, TEM/SEAD, BET oraz FT-IR. Testy aktywności katalitycznych w procesie parowego reformingu etanolu przeprowadzono w rurowym reaktorze kwarcowym w temperaturze 450°C przy stosunku etanol - woda równym 6:1. Badania strukturalne otrzymanych związków potwierdziły, że badane materiały posiadają strukturę hydroksyapatytu (PDF Nr 24-0333) krystalizującego w grupie przestrzennej $P6_3/m$ w układzie heksagonalnym.

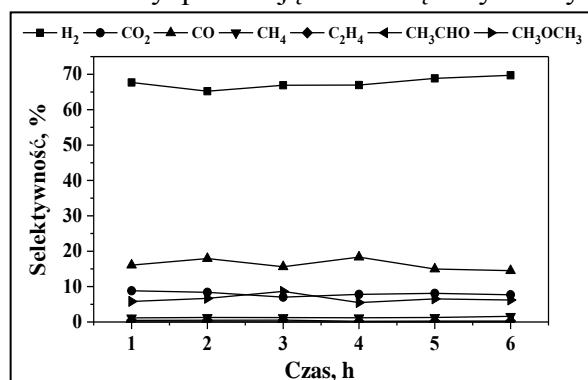
Hydroksyapatyty charakteryzują się nanorozmiarowym wymiarem ziaren, mezoporowatą strukturą oraz powierzchnią właściwą rzędu $26 \text{ m}^2/\text{g}$. Testy aktywności katalitycznej w procesie parowego reformingu etanolu pokazały, że wszystkie badane próbki pozwalają na przekształcenie reagentów w gazowe produkty

z konwersją C_2H_5OH dochodzącą do 100%. Analiza rozkładu produktów reakcji oraz konwersji etanolu wskazała,

że właściwości katalityczne uzyskanych nanomateriałów zależą od metody preparatyki. Impregnowane hydroksyapatyty (Rys. 1) zapewniają wyższą selektywność do H_2 w porównaniu z domieszkowanymi materiałami.

Literatura:

1. He L., Berntsen H., Chen D., J. Phys. Chem. A, **114** (2010) 3834.
2. Luo N., Ouyang K., Cao F., Xiao T., Biomass Bioenerg., **34** (2010) 489.

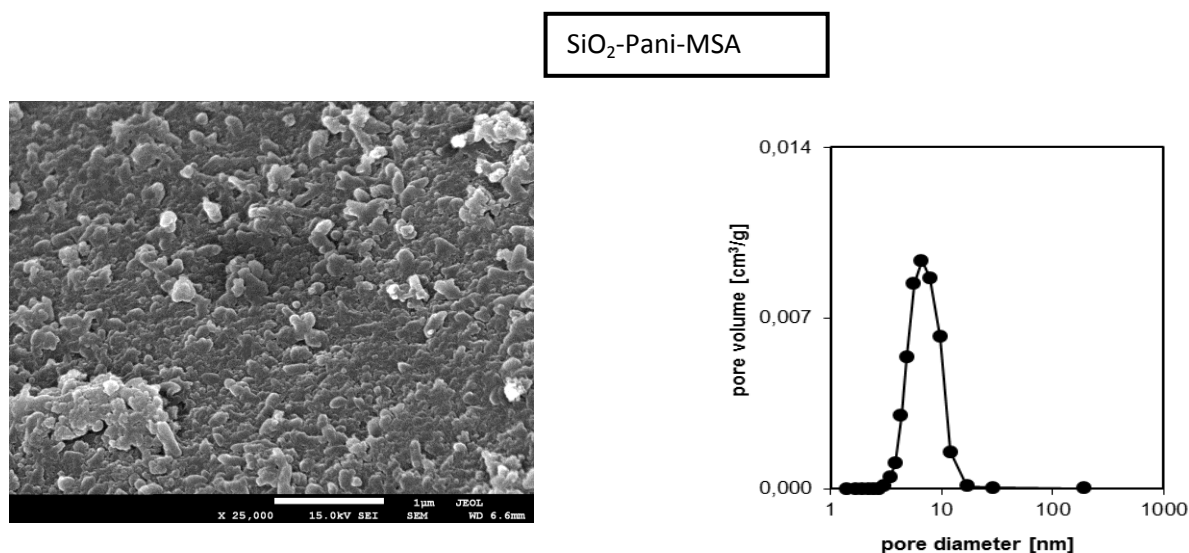


Rys. 1: Skład produktów parowego reformingu etanolu dla próbki 7,5%Co, 10%Ce/ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ otrzymanej metodą impregnowania.

K-2

**MEZOPOROWATA KRZEMIONKA JAKO NOŚNIK DLA
POLIMEROWYCH KATALIZATORÓW AKTYWNYCH W REAKCJACH
TWORZENIA ESTRÓW METYLOWYCH****Żaneta Kalemba-Jaje¹, Erwin Lalik¹, Alicja Drelinkiewicz**¹ *Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, Niezapominajek 8,
30-239 Kraków, zaneta.kalemba@op.pl*

Porównano aktywność kwasowych katalizatorów polimerowych, otrzymanych z wykorzystaniem trzech typów nośników: krzemionka (SiO₂), węgiel (C) oraz nanorurki węglowe (CNT) w reakcjach katalizacyjnego tworzenia bioestrów, stanowiących biopaliwa. Reakcję transestryfikacji triglicerydów (trioctan glicerolu, olej rycynowy) oraz estryfikacji kwasu rycynolowego metanolem (ciśnienie atmosferyczne, temperatura 55°C), badano w obecności stałych katalizatorów kwasowych; polimerach bazujących na solach polianiliny zawierających kwasy kamforosulfonowy (CSA-Pani), metanosulfonowy (MSA-Pani) oraz siarkowy (S-Pani). Katalizatory zawierały ok. 20% wag. polimeru. Badane sole polianiliny charakteryzowały się aktywnością oraz stabilnością w reakcji transestryfikacji triglicerydów i estryfikacji kwasu rycynolowego metanolem. Stwierdzono istotny wpływ morfologii polimeru i tekstury nośnika na szybkość reakcji, związany z ułatwioną dyfuzją oraz zwiększoną dostępnością centrów aktywnych dla reagentów. Szczególny wpływ wykazywała tworząca się gliceryna, która blokuje katalizator. W celu zniwelowania tego efektu pożądane jest prawie równomierne „rozłożenie” centrów aktywnych na powierzchni katalizatora. Najwyższą aktywność we wszystkich trzech reakcjach wykazał katalizator SiO₂-Pani-MSA.



Rys. 1. Katalizator SiO₂-Pani-MSA. Obraz mikroskopowy oraz rozkład porów.

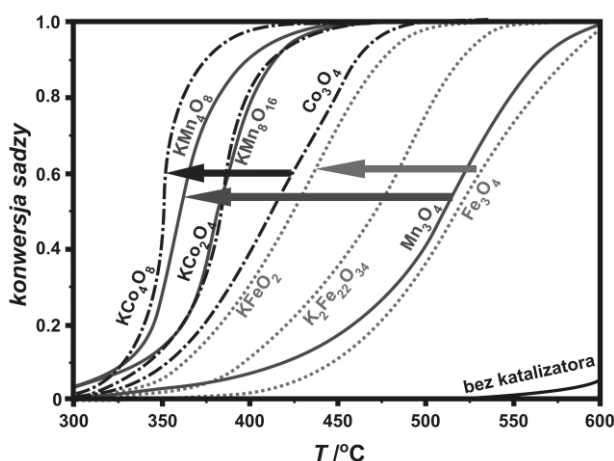
Acknowledgements: Studies have been partly supported by the EU Human Capital Operation Program, Polish Project No. POKL.04.0101-00-434/08-00.

K-3

MIESZANE TLENKI TYPU $K_xM_yO_z$ (M = Mn, Fe, Co) JAKO EFEKTYWNE KATALIZATORY DOPALANIA SADZY

**Piotr Legutko, Wojciech Kaspera, Tomasz Jakubek,
Paweł Stelmachowski, Zbigniew Sojka, Andrzej Kotarba**
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, R. Ingardena 3, 30-060 Kraków,
legutko@chemia.uj.edu.pl

Zanieczyszczenie powietrza jest obecnie jednym z najbardziej aktualnych problemów współczesnego świata. Szczególną uwagę zwraca się na emisję cząstek stałych (głównie sadza) powodujących cały szereg schorzeń: od pylicy płuc, poprzez arytmie, do raka. Stosowana obecnie technologia, czyli filtry cząstek stałych, pozwala ograniczyć emisję nawet o 99%, jednak filtry stosunkowo szybko zatykają się sadzą. Znaczne wydłużenie ich czasu życia można uzyskać stosując fazy aktywne katalitycznie w dopalaniu sadzy oparte na metalach ziem rzadkich i metalach szlachetnych. Dodatki te powodują jednak znaczny wzrost ceny tej technologii. Z tego powodu w dalszym ciągu trwają poszukiwania materiałów katalitycznych efektywnie dopalających sadzę, które stanowiłyby tańszą alternatywę. Celem tej pracy było opracowanie aktywnych katalizatorów dopalania sadzy poprzez promocję powierzchniową i strukturalną potasem spineli manganowego, żelazowego i kobaltowego.



Rys.1. Porównanie konwersja sadzy na niedotowanych oraz nanostrukturyzowanych potasem spinelach manganu, żelaza i kobaltu.

Serię preparatów poddano szczegółowej charakterystyce strukturalnej i powierzchniowej (XRD, RS, IR, BET, SEM/TEM, KP, SR-TAD). Wykonane testy katalitycznego utleniania modelowej sadzy wykazały, że promocja powierzchniowa spowodowała wzrost aktywności spinelu żelazowego, ale obniżenie aktywności spinelu kobaltowego. W przypadku spinelu manganowego nie stwierdzono wpływu potasu na aktywność, w zakresie małych stężeń, ze względu na niską temperaturę procesu wnikanía potasu do struktury tlenku. Promocja strukturalna (nanostrukturyzacja) w każdym przypadku doprowadziła do znacznego wzrostu aktywności, który uwidacznia się w przesunięciu okna temperaturowego reakcji nawet o 150°C (spinel manganowy, Rys. 1).

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/B/ST4/00574

K-4

**WPŁYW ZAWARTOŚCI Au W KATALIZATORACH
BIMETALICZNYCH PdAu/C, OTRZYMANYCH METODĄ
„ODWRÓCONEJ MIKROEMULSJI”, NA SELEKTYWNOŚĆ W
REAKCJI UWODORNIANIA ALDEHYDU CYNAMONOWEGO**

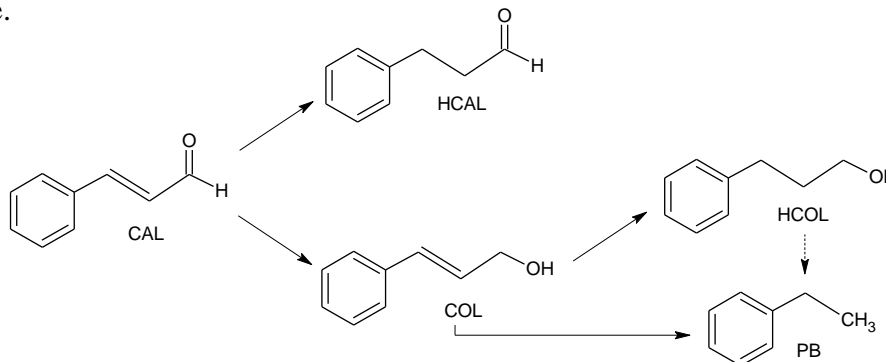
T. Szumelda, A. Drelinkiewicz, R. Kosydar, J. Gurgul, E. Bielańska

*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, e-mail: ncdrelin@cyfronet.pl*

Metodę „odwróconej mikroemulsji” („water-in-oil”) zastosowano do syntezy nośnikowych [tlenek glinu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (200 m^2/g), materiał węglowy Vulcan XC72 (225 m^2/g)] katalizatorów bimetalicznych PdAu-X ($X = \text{Au}/\text{Pd}$ mol/mol) o zmiennej zawartości metali. Katalizatory charakteryzowano metodami sorpcji-desorpcji N_2 , XRD, XPS, SEM, EDS, TEM, HRTEM, STEM. Metodami tymi potwierdzono tworzenie nanocząstek bimetalicznych PdAu (4–8 nm). Technika SEM potwierdziła równomierną dystrybucję nanocząstek metalicznych na powierzchni nośnika. Stwierdzono zależność wielkości cząstki bimetalicznej PdAu od zawartości Au w zakresie 2-8 % wag. metalu. Analiza STEM EDS dla pojedynczych nanocząstek pozwoliła na określenie rzeczywistego składu, który zgadzał się z teoretycznymi założeniami.

Katalizatory testowano w reakcji uwodorniania aldehydu cynamonowego (CAL) (3-fenyl-2-propenal) (Rys. 1.). W reakcji tworzyły się dwa główne produkty, nasycony aldehyd powstający w wyniku uwodornienia wiązania $\text{C}=\text{C}$ i nasycony alkohol, produkt uwodornienia grupy aldehydowej (wiązania $\text{C}=\text{O}$). Katalizator 2% Pd/C wykazywał najwyższą tendencję do uwodorniania wiązania $\text{C}=\text{C}$ ($S_{\text{C}=\text{C}} = 68\%$). Przy małych zawartościach Au, gdy $\text{Au}/\text{Pd} = 0,1; 0,4$, selektywność uwodorniania $\text{C}=\text{C}$ nieznacznie malała, natomiast uwodorniania $\text{C}=\text{O}$ wzrastała. Przy stosunku molowym $\text{Au}/\text{Pd} > 1$, następował znaczący wzrost selektywności redukcji grupy $\text{C}=\text{O}$ ($S_{\text{C}=\text{O}} = 65\%$), przy równoczesnym spadku reaktywności katalizatorów do uwodorniania wiązań $\text{C}=\text{C}$ ($S_{\text{C}=\text{C}} = 35\%$).

Katalizatory użyto również w reakcji rekombinacji H_2 i O_2 prowadzącej do utworzenia H_2O . Reakcja $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ jest procesem zachodzącym w reaktorach PAR (Passive Autocatalytic Recombiner), które znajdują się w obudowach reaktorów nuklearnych. Zadaniem katalizatorów jest redukcja stężenia H_2 wydzielającego się w trakcie pracy rdzenia w reaktorze.



Rys. 1. Katalityczne uwodornianie aldehydu cynamonowego.

Podziękowania: Badania sfinansowane częściowo z Grantu NCBiR SP/J/7/170071/12

CHEMIA BIONIEORGANICZNA

W-2

LUMINESCENCYJNE NANOCZĄSTKI DLA ZASTOSOWAŃ BIOLOGICZNYCH**Jakub Cichos, Mirosław Karbowski***Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
e-mail: mirosław.karbowski@chem.uni.wroc.pl*

Rozwój nauk biologicznych wymaga ciągłego udoskonalania technik analitycznych, bez których niemożliwe byłoby m.in. dokładniejsze poznanie mechanizmów rządzących życiem na poziomie komórkowym czy opracowanie czułych i uniwersalnych testów immunoenzymatycznych.

Stosowane obecnie w roli znaczników barwniki organiczne wykazują wprawdzie doskonałe własności optyczne tj. wysokie wydajności kwantowe emisji czy łatwość chemicznej modyfikacji i przyłączenia do poszczególnych typów cząsteczek biologicznych, jednakże charakteryzują się także szeregiem wad, wśród których wymienić należy szerokie pasma emisji, podatność na fotodegradację czy małe przesunięcia Stokesa [1]. Ponadto wymagają one często wzbudzenia w zakresie promieniowania UV, które wzbudza również naturalnie występujące w organizmach żywych fluorofory takie jak flawiny, porfiryny czy aminokwasy aromatyczne, których emisja wpływa niekorzystnie na parametry pomiaru zmniejszając stosunek sygnału do szumu. Ze względu na krótkie czasy zaniku fluorescencji znaczników organicznych utrudnione jest rozdzielenie ich sygnałów od tych, pochodzących od fluoroforów naturalnie występujących w żywych organizmach. Wydłużona ekspozycja na promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu UV poza zniszczeniem barwnika powoduje także śmierć komórek, uniemożliwiając długie obserwacje żywych obiektów.

W związku z powyższym uzasadnione są usilne poszukiwania nowych materiałów luminescencyjnych charakteryzujących się rozmiarami z zakresu pojedynczych nanometrów (wielkość cząsteczek występujących naturalnie w organizmach żywych) jednak pozbawionych wad barwników organicznych. Wśród najczęściej badanych układów znajdują się kropki kwantowe (QDs) oraz nanocząstki (NCs) domieszkowane jonami pierwiastków ziem rzadkich (RE). W obu przypadkach najbardziej skuteczne metody syntezy opierają się na reakcji odpowiednich prekursorów prowadzonej w wysokowrzących rozpuszczalnikach organicznych, a powstałe produkty tworzą stabilne roztwory koloidalne w rozpuszczalnikach niepolarnych. Hydrofobowy charakter produktów syntezy wymusza konieczność odpowiedniej modyfikacji powierzchni, umożliwiającej rozproszenie nanocząstek w wodzie. Ze względu na wymaganą specyficzną powierzchnia NC musi dawać możliwość dalszych modyfikacji.

W prezentacji zostaną omówione metody modyfikacji powierzchni QDs i NCs domieszkowanych jonami RE^{3+} prowadzące do uzyskania trwałych roztworów koloidalnych w warunkach fizjologicznych, umożliwiające dalszą (bio)-funkcjonalizację oraz ograniczające potencjalną toksyczność. Szczególnie obiecującą jest opracowana przez nas [2] metoda pokrywania NCs cienką warstwą porowatej krzemionki, umożliwiającą jednoczesne wbudowanie fotoaktywowanego barwnika organicznego lub kompleksu metalu, co otwiera drogę do zastosowań takich hybrydowych układów w biologii i medycynie

Literatura:

1. M. Mycek, B. Pogue, Handbook of Biomedical Fluorescence, CRC Press, Boca Raton 2003.
2. J. Cichos, M. Karbowski, *J. Mater. Chem. B*, **2** (2014) 556.

W-3

**NIEZWYKŁE WŁAŚCIWOŚCI KOORDYNACYJNE
POLIHISTYDYLOWYCH TAGÓW****Henryk Kozłowski¹, Joanna Wątły¹**¹ *Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, e-mail henryk.kozlowski@chem.uni.wroc.pl*

His-tagii są specyficznymi sekwencjami zawierającymi ciąg sześciu lub więcej reszt histydylowych i są używane do oczyszczania rekombinowanych białek przy użyciu chromatografii IMAC [1, 2]. Takie polihistydylowe tagi są też często spotykane w naturze. Do tej pory zostało odkrytych ponad 600 białek zawierających domeny His-tag, ale nie zostały one jeszcze dobrze scharakteryzowane [3, 4]. Wiadomo jednak, że białka zawierające takie domeny odgrywają kluczową rolę w wielu funkcjach życiowych zarówno u organizmów prokariotycznych jak i eukariotycznych [5].

Sposób wiązania i właściwości termodynamiczne układu zależą zarówno od jonu metalu, jak i polihistydylowej sekwencji. Pomimo szerokiego stosowania His-tagów do oczyszczania białek, niewiele wiadomo o ich właściwościach wiążących jony metali.

Wyniki szczegółowego badania koordynacji jonów Cu^{2+} do His-tagu, zawierającego 6 reszt histydylowych okazały się bardzo interesujące [6]. Badania eksperymentalne pokazują, że jon Cu^{2+} jest związany do dwóch reszt imidazolowych. Na podstawie metod obliczeniowych stwierdzono występowanie polimorficznych stanów z predyspozycją do tworzenia struktury alfa-helisy, indukowanej koordynacją jonów Cu^{2+} . Jon metalu jest związany do różnych par imidazolowych, pochodzących z His-tagu, z różną efektywnością. Struktura, w której jon Cu^{2+} jest skoordynowany przez pierwszą i piątą resztę imidazolową okazała się najbardziej stabilna. Mogłoby to sugerować, że His-tagii służą w białkach jako dynamiczne miejsce, przystosowane do przemieszczania jonów metali wraz z sekwencją tagu. Wiązanie jonu Cu^{2+} przez polihistydylowy tag jest dużo bardziej stabilne w porównaniu do innych wielohistydylowych domen białkowych, w których reszty His są porozidzielane innymi aminokwasami. Ponadto, porównanie termodynamicznej stabilności kompleksów Cu^{2+} -Ac-HHHHHH-NH₂ oraz Cu^{2+} -Ac-EDDHHHHHHHHHG-NH₂ (sekwencja pochodząca z jadu węża) pokazuje, że w pH fizjologicznym sekwencja zawierająca 9 reszt histydylowych jest dużo bardziej stabilna, w przeciwieństwie do chromatografii IMAC, w której najbardziej efektywny dla wiązania jonów metali jest His-tag z sześcioma resztami histydyłowymi [7,8].

Literatura:

1. D.S.Waugh, *Trends Biotechnol*, **23** (2005) 316–320.
2. V. Gaberc-Porekar, V. Menartr, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **49** (2001) 335–360.
3. T. Cheng, W. Xia, P. Wang, F. Huang, J. Wang, H. Sun, *Metallomics*, **5** (2013) 1423–1429.
4. M. Rowinska-Zyrek, D. Witkowska, S. Potocki, M. Remelli, H. Kozłowski, *New J. Chem.* **37** (2013) 58–70.
5. D. Witkowska, M. Rowinska-Zyrek, G. Valensin, H. Kozłowski, *Coord. Chem. Rev.*, **256** (2012) 133-148.
6. J. Watly, E. Simonovsky, R. Wieczorek, N. Barbosa, Y. Miller, H. Kozłowski *Inorg Chem*, (2014) DOI: 10.1021/ic500387.
7. S. Knecht, D. Ricklin, A.N. Eberle, B. Ernst, *J. Mol. Recognit*, **22** (2009) 270-279.
8. F. Pontecchiani, E. Simonovsky, R. Wieczorek, N. Barbosa, M. Rowinska-Zyrek, M. Remelli, Y. Miller and H. Kozłowski, *submitted*.

K-5

**WPŁYW KOMPLEKSÓW Cu(II) Z MODYFIKOWANYMI
NUKLEOZYDAMI NA CZĄSTECZKĘ DNA**

**Justyna Pawlak¹, Elżbieta Łodyga-Chruścińska¹, Elżbieta Sochacka²,
Małgorzata Sierant³**

¹ Politechnika Łódzka, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Stefanowskiego 4/10,
90-924 Łódź

² Politechnika Łódzka, Wydział Chemii, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

³ Polska Akademia Nauk, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych,
Sienkiewicza 112, 90-301 Łódź

Badania nad oddziaływaniem kompleksów metali przejściowych z DNA dostarczają cennych informacji w zakresie projektowania i rozwoju środków chemioterapeutycznych. Kompleksy metali działają na DNA w fizjologicznych warunkach dzięki czemu mogą zostać wykorzystane jako środki przeciwnowotworowe. Liczne badania wykazują, że interakcje pomiędzy małymi molekułami a DNA mogą powodować uszkodzenie komórek nowotworowych poprzez zablokowanie podziału komórki, a co za tym idzie jej śmierć. Kompleksy metali jako środki rozcinające DNA są dużo bardziej atrakcyjne niż małe molekuły organiczne ze względu na swoje unikalne spektroskopowe i elektrochemiczne właściwości. Kompleksy metali jako syntetyczne nukleazy są bardzo skuteczne ze względu na różnego rodzaju cechy strukturalne oraz możliwość zmiany swoich właściwości poprzez dobór odpowiedniego liganda. Jakikolwiek zmiany w strukturze lub otoczeniu liganda mogą wpływać na właściwości nukleolityczne powstających kompleksów^[1].

W poprzednich badaniach odnotowaliśmy zdolność wiązania zmodyfikowanej histydyną/histaminą deoksyadenozyny do jonów Cu(II)^{[2][3]}. Badania wykazały również, że kompleks Cu(II) z 2'-deoksyadenozyną modyfikowaną histydyną bardzo skutecznie promuje degradację superhelikalnej formy DNA (sc) do formy kolistej (oc)^[4]. Obecne badania mają na celu określenie zdolności koordynacyjnych deoksyadenozyny modyfikowanej amidem histydyny (His⁶dA amid) oraz określenie wpływu na cięcie DNA zarówno His⁶dA amidu jak i jego kompleksu z jonami Cu(II).

Literatura:

1. Hero V., Poornima S., Sundaravadivel E., Kandaswamy M., *Int. J. Inorg. Bioinorg. Chem.*, **2** (2012) 58-67.
2. E. Łodyga-Chruscinska, E. Sochacka, D. Smuga, L. Chruściński, G. Micera, D. Sanna, M. Turek, M. Gąsioriewicz, *J. Inorg. Biochem.* **104** (2010) 570-575.
3. E. Sochacka, D. Smuga, K. Majchrzak, B. Nawrot, *New J. Chem.* **34** (2010) 934-948.
4. E. Łodyga-Chruścińska, M. Sierant, J. Pawlak, E. Sochacka, *QScience*, **38** (2013) 1-11.

K-6

WPŁYW MODYFIKACJI CZĄSTECZKI HESPERETYNY NA AKTYWNOŚĆ ANTYOKSYDACYJNĄ

Anna Sykuła¹, Aliaksandr Dzeikala², Elżbieta Łodyga-Chruścińska³

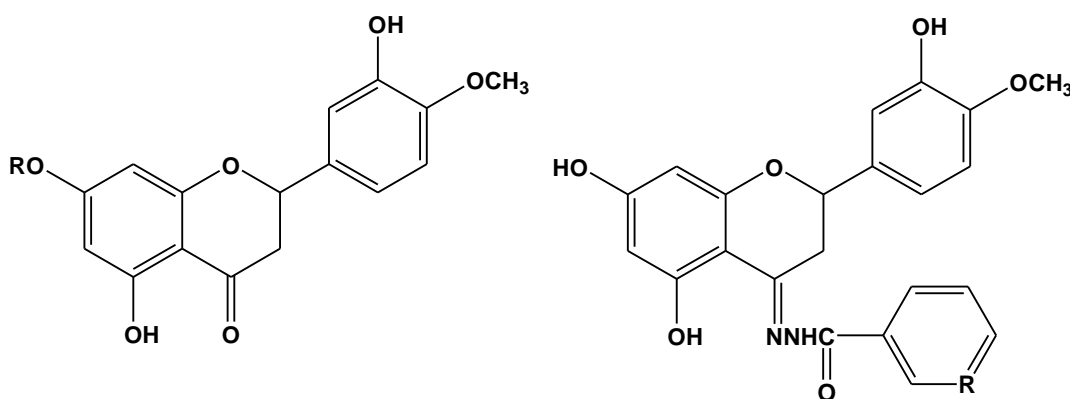
¹ Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź, anna.sykula-zajac@p.lodz.pl

² Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź, aliaksandr.dzeikala@dokt.p.lodz.pl

³ Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź, elalodyg@p.lodz.pl

Aktywność reakcji biochemicznych flawonoidów i ich pochodnych zależy od ich struktury chemicznej. Różne modyfikacje dobrze znanych i popularnie występujących w naturze cząsteczek związków naturalnych mają zwiększyć ich właściwości biologiczne [1,2]. Jedną z ważniejszych cech każdego flawonoidu jest jego aktywność antyoksydacyjna. Działanie związku chemicznego jako czynnika wymiatającego wolne rodniki często zależy od potencjału redukująco-utleniającego flawonoidu i odpowiedniego rodnika [3].

Jednym z najbardziej znanych flawonoidów jest hesperetyna, która dominuje w owocach cytrusowych. W świecie roślinnym hesperetyna może występować w postaci aglikonu (1) lub glikozydu (2). Cząsteczka hesperetyny może być również bazą w syntezie nowych związków, w tym przypadku zasad Schiffa: HHSB (3) i HIN (4).



R=H hesperetyna (1)
R=rutynoza hesperydyna (2)

R=C HHSB (3)
R=N HIN (4)

W niniejszej pracy określono wpływ modyfikacji cząsteczki hesperetyny na zdolności wymiatania wolnych rodników m.in. z układów DPPH[•] i ABTS^{•+} w różnych warunkach.

Literatura:

1. T.-R. Li, Z.-Y. Yang, B.-D. Wang, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **55** (2007) 26.
2. N.C. Vidyasagar, R.K. Nanda, *Contemporary investigations and observations in pharmacy*, **1** (2012) 9.
3. P. Janeiro, O. Corduneanu, *Electroanalysis*, **17** (2005) 1059.

K-7

**HESPERETYNOWA ZASADA SCHIFFA JAKO CHELATOR JONÓW
MIEDZI(II) I POTENCJALNA NUKLEAZA**

Marzena Symonowicz¹, Elżbieta Łodyga-Chruścińska², Anna Sykuła³

¹ *Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, Stefanowskiego 4/10,
90-924 Łódź, e-mail: marzena.symonowicz@wp.pl*

² *Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, Stefanowskiego 4/10,
90-924 Łódź, e-mail: elalodyg@p.lodz.pl*

³ *Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, Stefanowskiego 4/10,
90-924 Łódź, e-mail: anna.sykula-zajac@p.lodz.pl*

Hesperetynowa zasada Schiffa została zsyntezowana i wyznaczono jej strukturę krystaliczną. Stwierdzono, że związek ten tworzy z jonami miedzi(II) kompleksy, które zostały scharakteryzowane przy użyciu metod spektroskopowych. Analizy krzywych miareczkowań potencjometrycznych pokazują, że powyżej pH 7 tworzą się monomeryczne i dimeryczne kompleksy Cu(II). Widma ESI MS również potwierdzają ich powstawanie. Na podstawie widm EPR i UV-VIS stwierdzono, że kompleksy posiadają atomy donorowe w postaci tlenu i azotu. Hesperetynowa zasada Schiffa może wykazywać tautomerię keto-enolową i koordynować Cu(II) w keto (O^- , N, O_{ket}) i enol (O^- , N, O^-_{enol}) formie. Semiempiryczna metoda orbitali molekularnych PM6 i DFT wykazują, że bardziej stabilną formą dimerycznego kompleksu jest ta, w której ligand obecny jest w formie enolowej.

Badania oddziaływań z DNA i aktywności przeciwbakteryjnej podjęto, aby uzyskać informację na temat biologicznego znaczenia hesperetynowej zasady Schiffa i jej chelatów z jonami miedzi(II).

K-8

**KOMPLEKSY JONÓW METALI Z KWASEM
(2S)-2-AMINO-3-(4-HYDROKSYFENYLO)PROPANOWYM**

Agnieszka Wojciechowska

*Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, e-mail : agnieszka.wojciechowska@pwr.edu.pl*

L-tyrozyna jest jednym z ważniejszych podstawowych dwudziestu aminokwasów obecnych w organizmach żywych. Jest prekursorem hormonów i biologicznie czynnych substancji takich jak tyroksyna, trójiodotyronina, noradrenalina i adrenalina. Aminokwas ten reguluje poziom neurotransmiterów w mózgu, co jest związane ze stanami depresyjnymi lub nawet chorobą Parkinsona. L-tyrozyna w połączeniu z tradycyjnymi cytostatykami znalazła również zastosowanie jako lek przeciwnowotworowy w chemioterapii raka piersi. W porównaniu z aktywnością chlorambucilu hybryda L-tyrozyna-chlorambucil wykazuje większą cytotoksyczność [1]. Innym aspektem roli L-tyrozyny jest jej obecność w preparatach termogennych i optymalizacji produkcji noradrenaliny i procesów termogennych [2]. W układach bionieorganicznych L-tyrozyna oraz jej pochodne pełnią ważne funkcje jako ligandy, tworząc z jonami metali związki koordynacyjne wykazujące interesujące właściwości spektroskopowe oraz biologiczne [3-5]. Kompleksy zawierające L-tyrozinę oraz współligandy wykazują dużą łatwość przyłączania się do DNA oraz właściwości przeciwnowotworowe. Obecność współliganda zwiększa powinowactwo kompleksów do DNA wzmacniając aktywność przeciwnowotworową związku $[\text{Cu}(\text{L-tyr})(1,10\text{-phen})]\text{ClO}_4$, która jest porównywalna z działaniem *cis*-platyny [3]. Ponadto, związki kompleksowe L-tyrozyny wykazują aktywność antymikrobiologiczną. Badania wykazały, iż związek $[\text{Zn}(\text{L-tyr})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hamuje rozwój bakterii ze szczepu *Serratia*, podczas gdy czysta L-tyrozyna jest całkowicie nieaktywna. W porównaniu z aktywnością powszechnie stosowanego leku przeciwgrzybiczego - *Flukonazolu*, kompleks niklowy jest inhibitorem wzrostu grzybów zwierzęcych *A. fumigates* i *C. albicans* oraz roślinnych *Penicillium sp* [4]. Natomiast, kompleks zawierający jony toru(IV) badany był pod kątem aktywności na szczepy *S. aureus* i *E. coli* [4] i również wykazywał aktywność mikrobiologiczną.

Badając oddziaływanie L-tyrozyny z jonami metali otrzymaliśmy trzy nowe krystaliczne kompleksy : $[\text{Cu}(\text{L-tyr})_2\text{H}_2\text{O}]\cdot \text{H}_2\text{O}$, $\{[\text{M}(\text{L-tyr})(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (M= Zn^{2+} , Ni^{2+}), które scharakteryzowano metodami spektroskopowymi (FT-IR, Raman, EPR, HFEP, NIR-Vis-UV). Ponadto, dla związku $[\text{Cu}(\text{L-tyr})_2\text{H}_2\text{O}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ przeprowadzono badania aktywności cytotoksycznej *in vitro* na liniach komórkowych makrofagów i limfoblastów.

Literatura :

1. C. Descoteaux, V. Leblanc, K. Brasseur, A. Gupta, E. Asselin, G. Berube, *Bioorg. Med. Chem.* **20** (2010) 7388.
2. K. M. Hull, T. Maher, *J. Pharmacol Biochem Behav.* **43** (1992) 1047.
3. S. Ramakrishna, V. Rajendiran, M. Palaniandavar, V. Periasamy, B. Srinag, H. Krishnamurthy, M. Akbarsha, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 1309.
4. a) M. Refat, S. El-Korashy, A. Ahmed, *J. Mol. Struct.* **881** (2008) 28. b) Md. Islam, S. Islam, A. Noman, J. Khanam, S. Ali, S. Alam, M. Lee, *Mycobiology* **35** (2007) 25. c) Ch. Litos, S. Parson, A. Karolita, *Polyhedron* **26** (2007) 1397. d) G. Thakur, M. Shaikih, *Acta Pol. Pharm. Drug Res.* **63** (2006) 95.
5. a) A. Wojciechowska, A. Gągor, M. Duczmal, Z. Staszak, A. Ozarowski, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 4360. b) A. Wojciechowska, A. Gągor, R. Wysokiński, A. Trusz-Zdybek, *J. Inorg. Biochem.* **117** (2012) 93.

K-9

ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE MANGANU(II) Z N,O-DONOROWYMI ALKOHOLAMI HETEROAROMATYCZNYMI JAKO MAŁOCZĄSTECZKOWE MODELE KATALAZY MANGANOWEJ

Małgorzata Zienkiewicz¹, Barbara Barszcz¹, Jacinto Sá², Agnieszka Jabłońska-Wawrzycka¹, Wanda Sawka-Dobrowolska³, Maciej Hodorowicz⁴, Julia Jezierska³

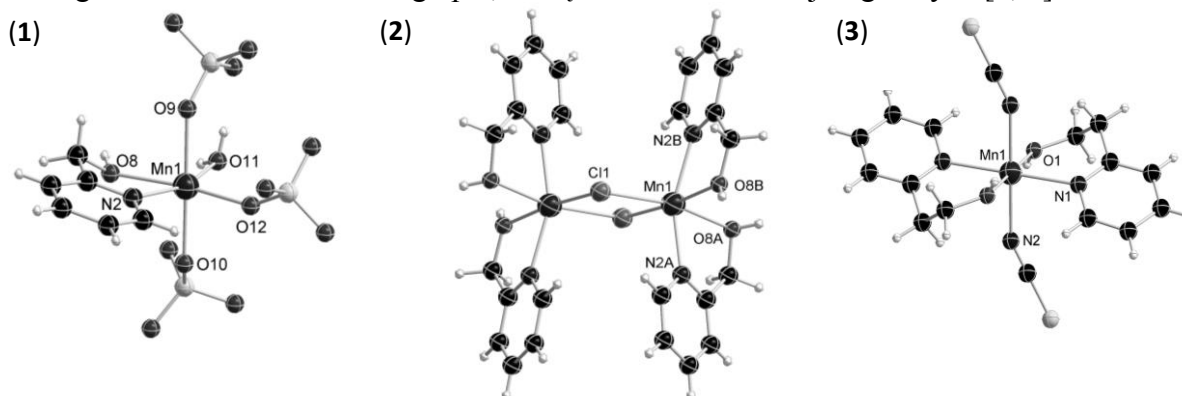
¹ Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce, e-mail: zienkiewicz.malgorzata@gmail.com

² Paul Scherrer Institute (PSI), 5232 Villigen, Switzerland

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

⁴ Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Związki koordynacyjne manganu z heteroaromatycznymi ligandami N,O/N,N-donorowymi odgrywają znaczącą rolę w badaniach nad syntetycznymi antyoksydantami, mimetykami naturalnych układów enzymatycznych neutralizujących wpływ reaktywnych form tlenu (RFT). W związku z powyższym do syntezy nowych układów kompleksowych o potencjalnych właściwościach katalitycznych użyte zostały N,O-donorowe alkoholowe pochodne pirydyny: 2-hydroksymetylopirydyna (2-CH₂OHpy) oraz 2-hydroksyetylopirydyna (2-(CH₂)₂OHpy). Otrzymane kompleksy modelowe [Mn(2-CH₂OHpy)(H₂O)(SO₄)]_n (**1**), [Mn₂(μ-Cl)₂(2-CH₂OHpy)₄]Cl₂·2H₂O (**2**) oraz [Mn(2-(CH₂)₂OHpy)₂(NCS)₂] (**3**) scharakteryzowano przy użyciu szeregu metod badawczych, w tym: strukturalnych (X-ray), spektroskopowych (IR, Raman, EPR), termicznych oraz magnetycznych i teoretycznych (DFT). Analiza X-ray wykazała, że wyizolowane układy są monomerami (**3**), dimerami (**2**) oraz polimerami (**1**) (Rys. 1). Badania aktywności katalitycznej potwierdziły, że wybrane do badań kompleksy mogą być brane pod uwagę jako mimetyki katalazy manganowej. Wszystkie przebadane układy okazały się nie zużywać w trakcie reakcji, katalizując rozkład każdej kolejnej ilości H₂O₂. Dodatkowo, co jest niezwykle istotne dla możliwości zastosowania otrzymanych małowcząsteczkowych mimetyków katalazy, reakcja rozkładu H₂O₂ przebiega w warunkach neutralnego pH, a więc w warunkach fizjologicznych [1, 2].



Rys. 1. Struktury molekularne modelowych kompleksów Mn(II)

Literatura:

1. M. Zienkiewicz, J. Szlachetko, Ch. Lothschütz, M. Hodorowicz, A. Jabłońska-Wawrzycka, J. Sá, B. Barszcz, *Dalton Transactions*, **42** (2013) 7761.
2. M. Zienkiewicz, A. Jabłońska-Wawrzycka, J. Szlachetko, Y. Kayser, K. Stadnicka, W. Sawka-Dobrowolska, J. Jezierska, B. Barszcz, J. Sá, *Dalton Transactions*, **43** (2014) 8599.

**CHEMIA KOORDYNACYJNA
I CHEMIA METALI GRUP GŁÓWNYCH**

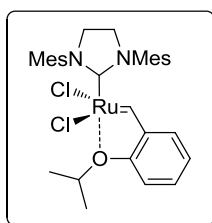
W-4

OD EFEKTÓW π -ELEKTRONOWYCH DO KOORDYNACJI HALOARENÓW – NOWE KONCEPCJE W PROJEKTOWANIU KOMPLEKSÓW TYPU HOVEYDY-GRUBBSA

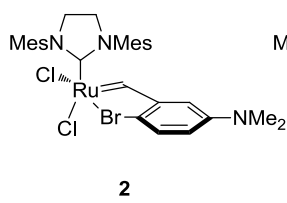
Michał Barbasiewicz¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa,
barbasiewicz@chem.uw.edu.pl, www.aromaticity.pl

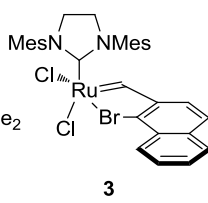
Rutenowe kompleksy typu Hoveydy-Grubbsa (**1**) znajdują zastosowanie, jako homogenne katalizatory metatezy olefin o bardzo dobrych właściwościach aplikacyjnych. Poszukując nowych wariantów takich układów, oraz badając powiązania pomiędzy ich strukturą, a aktywnością katalityczną, zaobserwowaliśmy efekty związane z π -elektronową delokalizacją w obrębie pierścienia chelatowego.[1,2] Wyniki te zainspirowały nas do syntezy analogów, w których koordynująca grupa *OiPr* została zastąpiona atomem halogenu.



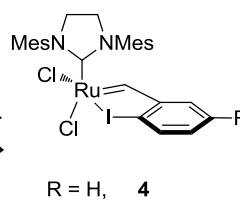
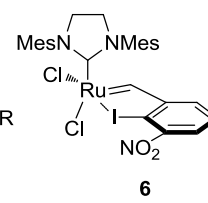
kompleks Hoveydy (1)



2



3

R = H, 4
R = NO₂, 5

6

Mes = 2,4,6-trimetylofenyl (mezytyl)

Koncepcję tę udało się zrealizować dla bromokompleksów **2-3** (z podstawnikami donorowymi, lub ligandami naftalenowymi), oraz dla szerokiego spektrum struktur jodokompleksów typu **4-6**. [3] Prosta procedura ich syntezy, oraz stabilność wobec tlenu i wilgoci świadczyły o dużym potencjale aplikacyjnym. [4] Badając wpływ podstawników w pierścieniu benzylidenowym na aktywność katalityczną w modelowych reakcjach metatezy zaobserwowaliśmy odwrócony efekt elektronowy (**5**) [5] i steryczny (**6**) [6]. Obecność grupy nitrowej w pozycjach *para*- oraz *orto*- spowalniała proces inicjacji, co najprawdopodobniej wiązało się ze zmianami położenia stanu równowagi izomerów $cis\text{-Cl}_2 \rightleftharpoons trans\text{-Cl}_2$. Zagadnienia te były przedmiotem szczegółowych badań mechanistycznych. [7,8]

Praca finansowana z grantów N N204 152436 oraz IP2012 001972.

Literatura:

1. M. Barbasiewicz, K. Grudzień, M. Malińska, *Organometallics*, **31** (2012) 3171-3177.
2. K. Grudzień, M. Malińska, M. Barbasiewicz, *Organometallics*, **31** (2012) 3636-3646.
3. M. Barbasiewicz, M. Michalak, K. Grela, *Chem. Eur. J.*, **18** (2012) 14237-14241.
4. K. Grela, M. Barbasiewicz, M. Michalak, PL 216649 B1 (WO2012168183 A1).
5. M. Barbasiewicz, K. Błocki, M. Malińska, R. Pawłowski, *Dalton Trans.*, **42** (2013) 355-358.
6. M. Barbasiewicz, M. Malińska, K. Błocki, *J. Organomet. Chem.*, **745-746** (2013) 8-11.
7. K. Grudzień, K. Żukowska, M. Malińska, K. Woźniak, M. Barbasiewicz, *Chem. Eur. J.*, **20** (2014) 2819-2828.
8. M. Barbasiewicz, *Novel Concepts in Catalyst Design – A Case Study of Development of Hoveyda-Type Complexes* w *Olefin Metathesis: Theory and Practice*, Ed. K. Grela, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2014 (rozdział 18, strony 475-481).

W-5

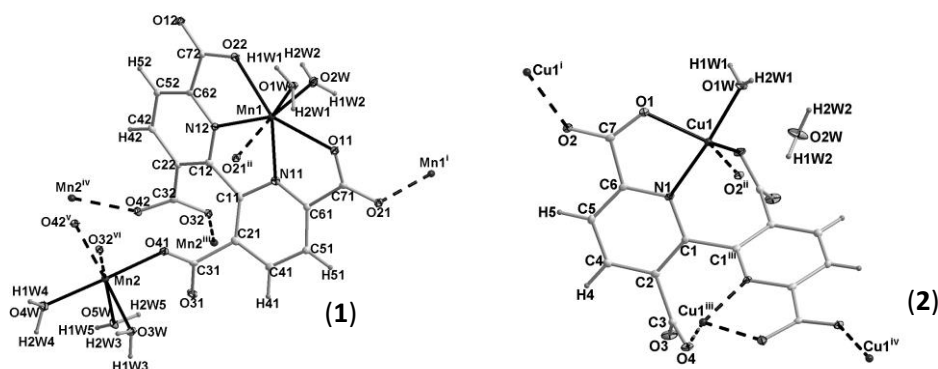
SYNTEZA SOLWOTERMALNA POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH METALI PRZEJŚCIOWYCH

Andrzej Kochel

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, e-mail: andrzej.kochel@chem.uni.wroc.pl

Polimery koordynacyjne zwane również sieciami metaloorganicznymi lub sieciami koordynacyjnymi (ang. metal-organic frameworks MOFs, coordination networks) to związki zbudowane z ligandów organicznych, które łączą ze sobą sąsiadujące jony metalu tworząc nieskończone jedno-, dwu- lub trójwymiarowe układy.

W projektowaniu nowych materiałów magnetycznych i luminescencyjnych wybór odpowiednich ligandów organicznych odgrywa kluczową rolę.^[1] Ligandy, które są składnikami budującymi sieci koordynacyjne muszą zatem zawierać w swojej budowie dwa lub więcej atomów donorowych. Użyte w syntezie solwotermalnej aminokarboksylany zawierają atomy donorowe O i N, dlatego doskonale nadają się do otrzymywania polimerów koordynacyjnych. Związki te otrzymuje się na drodze syntezy, gdzie substratem jest sól metalu przejściowego i polidentny ligand. Bardzo ważne jest również dobranie odpowiedniego rozpuszczalnika, oraz temperatury reakcji przy uwzględnieniu wymaganego stosunku molowego reagentów.^[2] Poniżej na rysunku przedstawiono przykłady polimerów koordynacyjnych manganu i miedzi.



Rys. 1 Polimery koordynacyjne z kwasem 2,2'-bipyridino-3,3',6,6'-tetrakarboksylovym (*bptc*): $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{bptc})]_n$ (1) oraz $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bptc})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (2).

Literatura:

- (a) S. Qiu, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 2891; (b) X. Huang, J. Dou, D. Li, D. Wang, *J. Coord. Chem.* **60** (2007) 319; (c) X. Cao, X. Zheng, M. Chen, X. Xu, T. Sun, E. Wang, *J. Coord. Chem.* **65** (2012) 754.
- M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasielewski, *Wstęp do chemii koordynacyjnej*, PWN 2010.

W-6

KIERUNKI SYNTEZY WIELORDZENIOWYCH OKSO-KOMPLEKSÓW TYTANU(IV); CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNA I SPEKTROSKOPOWA

Piotr Piszczek, Aleksandra Radtke, Tadeusz Muzioł, Andrzej Wojtczak

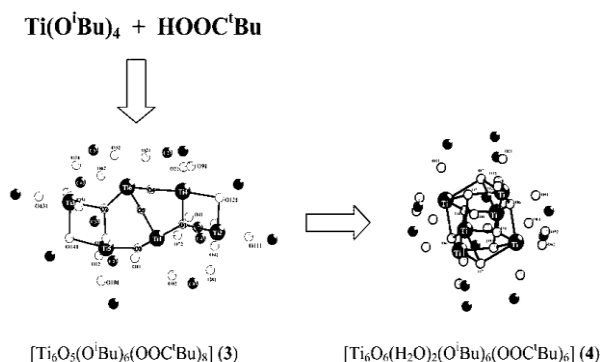
Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń,

e-mail: piszczek@chem.umk.pl

Zainteresowanie nowymi kierunkami syntezy wielordzeniowych oxo-kompleksów tytanu(IV) wynika z możliwości ich wykorzystania w różnych metodach wytwarzania nanomateriałów bazujących na tlenkach metali [1-3]. Chociaż ogólny przebieg syntezy alkoksylanowych kompleksów Ti(IV) został stosunkowo dobrze poznany, to problem wytwarzania klasterów $[\text{Ti}_a\text{O}_b(\text{OR})_c(\text{O}_2\text{CR}')_{4a-2b-c}]$ o kontrolowanej strukturze rdzenia $\{\text{Ti}_a(\mu_i\text{-O})_b\}$ pozostaje nierozwiązany i wymaga szczegółowych badań. Zrozumienie mechanizmów, które towarzyszą procesom tworzenia rdzenia tytan-tlen pozwoli na kontrolę ich struktury, co ma kluczowe znaczenie dla wytwarzania, np. organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych o określonych właściwościach fizykochemicznych i biologicznych.

W prowadzonych przez nas pracach skupiliśmy się na badaniu procesów konwersji karboksylano-podstawionych oxo klasterów $[\text{M}_a\text{O}_b(\text{OR})_c(\text{O}_2\text{CR}')_{4a-2b-c}]$ ($\text{M} = \text{Ti(IV), Zr(IV)}$) otrzymywanych w wyniku reakcji alkoholatów Ti(IV)/Zr(IV) z kwasami organicznymi przy zachowaniu stosunku molowego 1:1 i w atmosferze gazu obojętnego [5,6]. Wyniki naszych prac udowodniły, że synteza wielordzeniowych oxo-kompleksów przebiega poprzez metastabilne układy pośrednie, które w wyniku dalszych reakcji w roztworze macierzystym prowadzą do tworzenia się stabilnego, krystalicznego produktu końcowego. Zmieniając środowisko reakcji możemy kontrolować strukturę rdzenia $\{\text{Ti}_a(\mu_i\text{-O})_b\}$, tworzonych kompleksów, a tym samym wpływać na właściwości fizykochemiczne otrzymywanych materiałów.

Badania właściwości termicznych wielordzeniowych oxo-kompleksów Ti(IV) udowodniły, że możliwe jest ich wykorzystanie, jako prekursorów CVD nanopowłok TiO_2 o ściśle określonej strukturze i właściwościach mikrobiologicznych [7]. Związki te mogą być również stosowane w syntezie materiałów hybrydowych z rdzeniami $\{\text{Ti}_a(\mu_i\text{-O})_b\}$.



Literatura:

1. U. Schubert, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 3701-3715.
2. P. Piszczek, *Wiadomości Chemiczne*, **62** (2008) 209-326.
3. L. Rozes, C. Sanchez, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 1006-1030.
4. Ł. John, P. Sobota, *Wiadomości Chemiczne*, **65** (2011) 839-868.
5. P. Piszczek, A. Radtke, T. Muzioł, M. Richert, J. Chojnacki, *Dalton Trans.*, **41** (2012) 8261-8269.
6. P. Piszczek, M. Richert, A. Radtke, T. Muzioł, A. Wojtczak, *Polyhedron*, **28** (2009) 3872-3880.
7. P. Piszczek, Ż. Muchewicz, A. Radtke, M. Gryglas, H. Dahm, H. Różycki, *Surf. Coat. Techn.*, **222** (2013) 38-43.

W-7

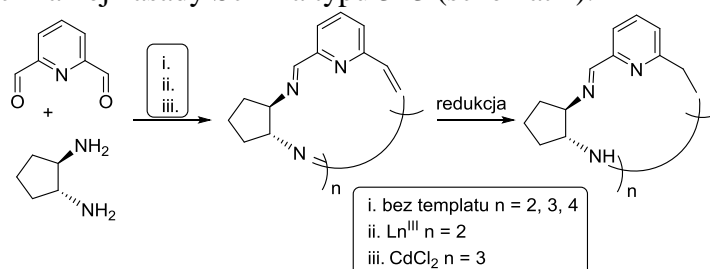
Makrocykle wywodzące się z *trans*-1,2-diaminocyklopentanu oraz 2,6-diformylopirydyny i ich kompleksy z jonami metali.

Janusz Gregoliński¹, Katarzyna Ślepokura¹, Tomasz Paćkowski¹ i Jerzy Lisowski¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
 janusz.gregolinski@chem.uni.wroc.pl, katarzyna.slepokura@chem.uni.wroc.pl,
 tom.packowski@gmail.com, jerzy.lisowski@chem.uni.wroc.pl

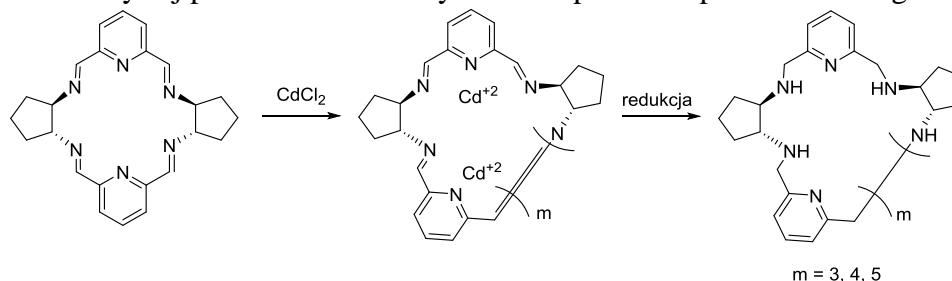
W wyniku nietemplatowanej reakcji kondensacji racemicznego oraz enancjomerycznie czystego *trans*-1,2-diaminocyklopentanu (DACp) z 2,6-diformylopirydyną (DFP) powstaje biblioteka dynamiczna makrocykli iminowych typu 2+2, 3+3 oraz 4+4, a także śladowych ilości ich większych homologów np. 6+6 czy 8+8. Sterując odpowiednio warunkami tej reakcji (rozpuszczalniki, czas, temperatura, chiralność DACp) udało się wyizolować oraz scharakteryzować spektroskopowo i/lub rentgenograficznie makrocykle hetero- i/lub homochiralne 2+2, 3+3 oraz 4+4 w postaci imin, a po ich redukcji w postaci wolnych amin oraz ich chlorowodorków.

W zależności od użytego templaty równowagę dynamiczną tej reakcji można przesunąć w kierunku różnych produktów. I tak np. w obecności soli lantanowców^{III} obserwuje się tworzenie homochiralnej iminy makrocyklicznej 2+2, niezależnie od chiralności użytego DACp, podczas gdy CdCl₂ kieruje równowagę reakcji z racemicznym DACp w kierunku tworzenia heterochiralnej zasady Schiffa typu 3+3 (schemat 1).



Schemat 1. Synteza makrocykli iminowych i aminowych opartych o DACp oraz DFP

Odkryto też że, stosując CdCl₂ jako templat, ale jako substrat wyizolowaną już iminę heterochiralną 2+2, reakcja dostarcza wielkich makrocykli heterochiralnych typu 6+6, 8+8, 10+10 itd. (schemat 2), z których dwa tj. aminy makrocykliczne typu 6+6 oraz 8+8 wyizolowano w czystej postaci i scharakteryzowano spektroskopowo oraz rentgenograficznie.



Schemat 2. Synteza wielkich makrocykli opartych o DACp oraz DFP

Otrzymane makrocykle iminowe oraz aminowe poddano reakcjom kompleksowania z wybranymi jonami metali (lantanowce^{III}, Pb^{II}, Zn^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}).

Literatura:

J. Gregoliński*, K. Ślepokura, T. Paćkowski and J. Lisowski*, *Org. Lett.*, **2014**, submitted.

W-8

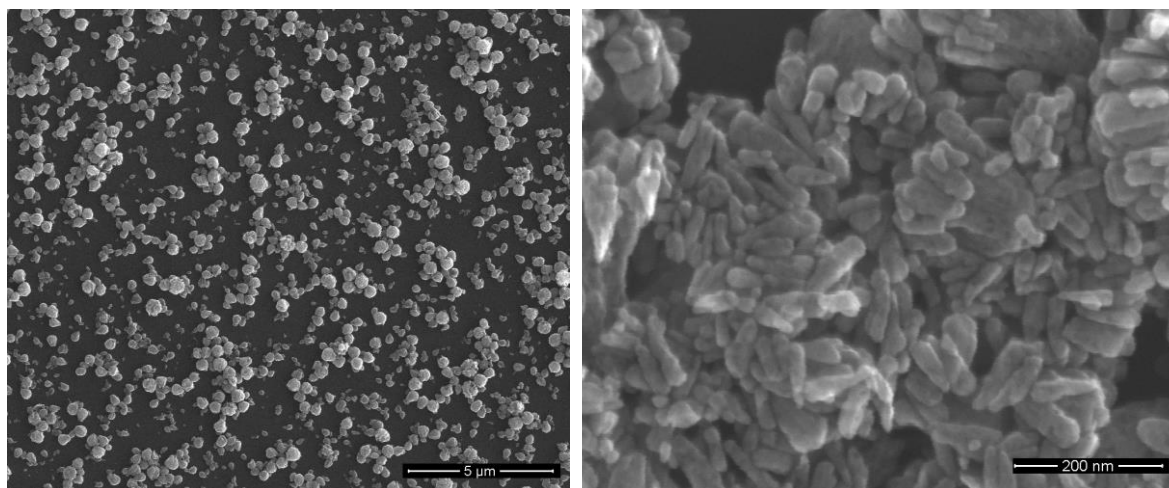
ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE I NIEORGANICZNE JAKO MATERIAŁY HYBRYDOWE

Edward Szlyk, Magdalena Barwiolek, Robert Szczęsny

Wydział Chemii, Mikołaja Kopernika, Gagarina 7, 87-100 Toruń, e-mail eszlyk@chem.umk.pl

Obecnie prowadzone są intensywne badania nad nowymi materiałami hybrydowymi, które traktuje się je jako materiały przyszłości [1]. Najbardziej obiecującymi okazują się materiały fotoczułe. Nieorganiczno-organiczne hybrydy, dzięki obecności odpowiednich ugrupowań chromoforowych mogą charakteryzować się ultraszybkimi czasami odpowiedzi na działanie światła, sięgającymi rzędu femtosekund [2]. Poszukuje się metod otrzymywania tych materiałów przy wykorzystaniu zarówno związków koordynacyjnych jak i prostych soli lub tlenków metali.

W ramach poszukiwania nowych prekursorów warstw hybrydowych otrzymano takie składowe jak: a) związki koordynacyjne miedzi(II) z ligandami *N, O*- donorowymi pochodnymi (1*R,2R*)-(-)cykloheksanodiaminy oraz 2-2-pirydyloetyloaminy, b) nanocząstki tlenku cynku. Wyizolowane ligandy oraz połączenia kompleksowe scharakteryzowano za pomocą następujących metod: ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR, IR, UV-Vis oraz krystalografii rentgenowskiej. Badania potwierdziły wyizolowanie układów o płasko-kwadratowej zdeformowanej budowie sfery koordynacyjnej. Nanocząstki ZnO otrzymano w reakcji współstrącania homogenicznego. [3] Wyizolowane związki wykorzystano do otrzymania cienkich warstw metodą spin coating. Otrzymane pokrycia były obrazowane z wykorzystaniem mikroskopii optycznej, elektronowej (SEM) oraz atomowej (AFM). Ponadto badano ich właściwości fluorescencyjne, które są lepsze od wolnych ligandów.



Rys 1. Obraz SEM nanocząstek ZnO na Si.

Literatura:

1. T. Yu, W. Su, W. Li, Z. Hong, R. Hua, M. Li, B. Chu, B. Li, Z. Zhang, Z. Hu, *Inorg. Chim. Acta* **359**, (2006) 2246.
2. G. Schroeder, B. Wałęska, J. Kurczewska, *Chemik, Nauka-Technika-Rynek*, **3** (2012) 66.
3. Zhong Lin Wang, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16** (2004) R829.

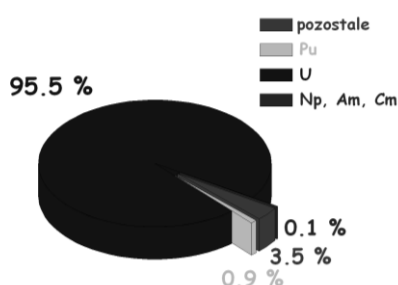
Autorzy dziękują NCN za pomoc finansową w ramach projektu badawczego: 2013/09/B/ST5/03509.

K-10

BADANIA STRUKTURALNE I TERMODYNAMICZNE TETRAWĘGLANÓW Ln(III) I Cm(III)

Rafał Janicki¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
e-mail: rafal.janicki@chem.uni.wroc.pl



Rysunek 1. Skład pierwiastkowy wypalonego paliwa jądrowego.

Promieniotwórcze odpady jądrowe, których głównym składnikiem są aktynowce (Rysunek 1), [1] przechowywane są zwykle w wyeksploatowanych kopalniach soli. Ze względu na bezpieczeństwo składowania zużytego paliwa jądrowego, kluczowym problemem jest poznanie procesów migracji aktynowców do ekosfery. Stąd też wynika szczególne zainteresowanie chemią koordynacyjną związków aktynowców z prostymi ligandami O-donorowymi takimi jak np.: CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , OH^-

itp. będącymi jednymi z głównych składników wód gruntowych.[2] O ile fosforany (V) aktynowców (III) są bardzo trudno rozpuszczalne ($-\log K_{\text{SO-CmPO}_4} = 29.2 \pm 0.4$) w wodzie, o tyle węglany tworzą z jonami An^{3+} rozpuszczalne kompleksy o różnej stechiometrii. Jest wysoce prawdopodobne, że właśnie w formie kompleksów węglanowych aktynowce migrują do głębszych warstw litosfery. Podstawowym problemem w procesie poznania mechanizmów transportu aktynowców jest określenie stechiometrii, struktury i trwałości kompleksów tych jonów metali. Dotychczasowe wyniki badań sugerują, że w roztworach o niskich stężeniach CO_3^{2-} tworzą się głównie formy kompleksowe typu $[\text{An}(\text{CO}_3)]^+$ oraz $[\text{An}(\text{CO}_3)_2]^-$ natomiast w roztworach o wysokich stężeniach węglanów dominuje forma $[\text{An}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$. [3] Niektórzy autorzy zakładają istnienie kompleksu $[\text{An}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$, jednak jak dotąd nie udało się jednoznacznie udowodnić obecności takiej formy w roztworze. [4]

Ze względu na podobieństwo właściwości chemicznych trójwartościwych jonów pierwiastków 4f- i 5f- elektronowych, związki lantanowców(III) mogą być wykorzystane jako układy modelowe w badaniach związków aktynowców (III). Uzyskane wyniki badań strukturalnych, spektroskopowych i termodynamicznych węglanów lantanowców(III) [5] okazały się być kluczowe w analizie właściwości fizykochemicznych węglanów Cm^{3+} . Na ich podstawie wykazano, że w stężonych roztworach węglanów jony Cm^{3+} tworzą dwa typy kompleksów tetrawęglanowych: $[\text{Cm}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$ oraz $[\text{Cm}(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$.

Literatura:

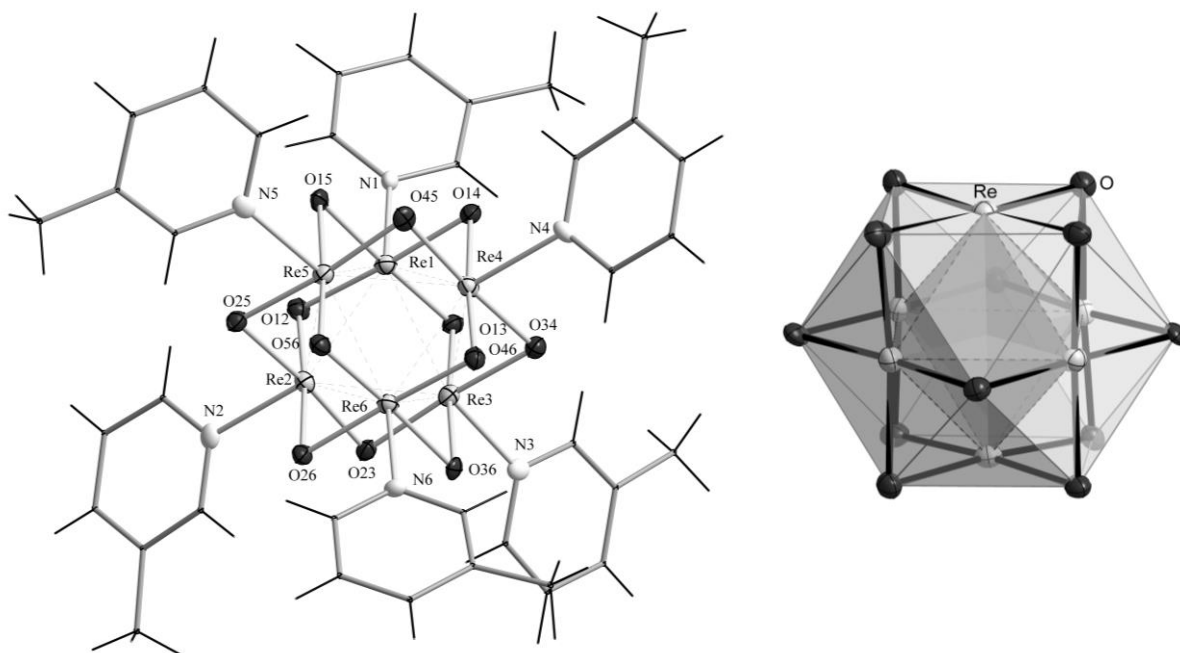
1. L. R. Morss; N. M. Edelstein; J. Fuger „*The Chemistry of The Actinide and Transactinide Elements*”, Springer 2008.
2. D. Langmuir, “*Aqueous Environmental Geochemistry*”, Eds. R. McConnin, New Jersey, 1997.
3. Th. Fanghänel, Th. Könnicke, H. Weger, P. Paviet-Hartmann, V. Neck, J. I. Kim, *J. Sol. Chem.*, **28** (1999) 447.
4. T. Vercouter, P. Vitorge, B. Amekraz, E. Giffaut, S. Hubert, C. Moulin, *Inorg. Chem.*, **44** (2005) 5833.
5. R. Janicki, P. Starynowicz, A. Mondry, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) 3601.

K-11

SZEŚCIORDZENIOWE OKSYDOKOMPLEKSY RENU

Marta S. Krawczyk, Monika K. Krawczyk, Miłosz Siczek, Tadeusz Lis
Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
marta.krawczyk@chem.uni.wroc.pl

Zainspirowani pionierskimi badaniami prof. B. Jeżowskiej-Trzebiatowskiej w dziedzinie chemii renu, podjęliśmy poszukiwania nowych dróg reakcji halogenków renu(III) w środowisku słabo zasadowym. Badając oddziaływanie jodku renu(III) z pirydyną i pikolinami odkryliśmy, że w obecności wody można otrzymać nowej klasy sześciordzeniowe oksydokompleksy renu, stanowiące również nowy rodzaj klasterów wśród sześciordzeniowych kompleksów metali. Co więcej, zbadaliśmy, że ReCl_3 i ReBr_3 ulegają takim samym reakcjom. Badane kompleksy są solami zbudowanymi z kationu kompleksowego o ogólnym wzorze $[\text{Re}_6(\mu\text{-O})_{12}\text{L}_6]^+$ {L = py (pirydyna, 3-Mepy (3-metylopirydyna)} i anionu Cl^- , Br^- , I^- , BPh_4^- . W kationie kompleksowym rdzeń $\text{Re}_6(\mu\text{-O})_{12}$ ma geometrię kubooktaedru opisanego na atomach O, którego ściany centrują atomy Re (Rysunek). Klastero otrzymano w prostych jednoetapowych reakcjach w łagodnych warunkach, co stanowi nowe podejście w otrzymywaniu wielordzeniowych kompleksów renu.



Rysunek. Kation kompleksowy $[\text{Re}_6(\mu\text{-O})_{12}(\text{3-Mepy})_6]^+$ o symetrii C_1 i bryła rdzenia klasteru $\text{Re}_6(\mu\text{-O})_{12}$.

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki grant UMO-2011/03/N/ST5/04844

Literatura:

1. M. S. Krawczyk, M. K. Krawczyk, M. Siczek, T. Lis, *Inorg. Chem.* (2014) – *praca zaakceptowana do druku.*

K-12

WPŁYW WOLNEJ PARY ELEKTRONOWEJ JONU CENTRALNEGO NA STRUKTURĘ PRZESTRZENNĄ KOMPLEKSÓW OŁOWIU(II) Z LIGANDAMI N, O-DONOROWYMI

**Joanna Masternak¹, Barbara Barszcz¹, Maciej Hodorowicz²,
Oleksiy V. Khavryuchenko³, Alina Majka⁴**

¹ Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15G,
25-406 Kielce, e-mail: joanna.masternak@ujk.edu.pl

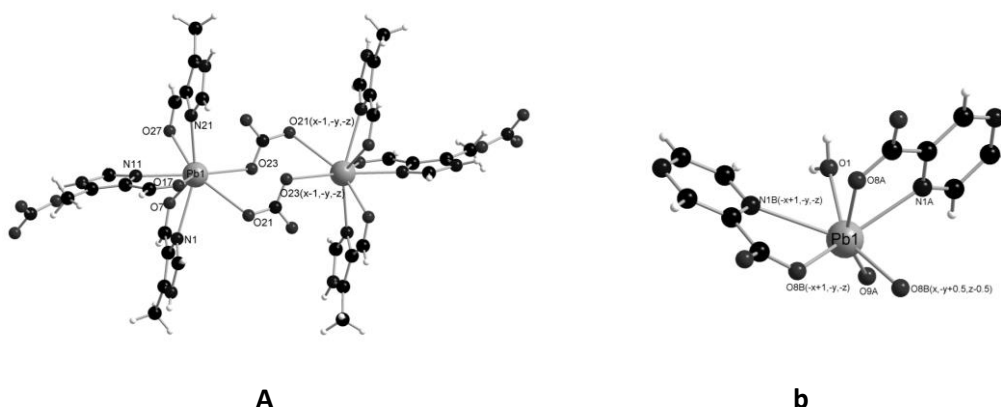
² Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

³ Wydział Chemii, Uniwersytet im. Tarasa Szewczenki w Kijowie, ul. Wolodymyrska 64, Kijów

⁴ Instytut Chemii Fizycznej, Polska Akademia Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Ołów(II) ze względu na liczne zastosowania przemysłowe, a co za tym idzie, duże rozpowszechnienie w środowisku naturalnym [1] oraz udokumentowaną toksyczność znajduje się w sferze zainteresowań chemii koordynacyjnej. Jony Pb(II) jako jony centralne są szczególnie fascynujące, ponieważ w ich kompleksach może występować bardzo różnicowana geometria sfery koordynacyjnej. Zgodnie z danymi literaturowymi liczba koordynacyjna w kompleksach ołowiu(II) waha się w zakresie od 2 do 12, a obecność wolnej pary elektronowej $6s^2$ (lone pair of electrons) pozwala na wyróżnienie dwóch podstawowych typów sfery koordynacyjnej: hemidirected lub holodirected [1]. Należy jednak zaznaczyć, że w kompleksach z pośrednimi liczbami koordynacyjnymi (6-8) jednoznaczne zakwalifikowanie jest rzadko możliwe ze względu na nietypowe rozmieszczenia atomów donorowych.

W niniejszej pracy do otrzymania nowych połączeń koordynacyjnych ołowiu(II) wykorzystano następujące ligandy N, O-donorowe: 5(4)-metylomidazolo-4(5)-karbaldehydem oraz kwasem pirazyno-2-karboksylovym (2-pzcH). Skład oraz budowę otrzymanych połączeń scharakteryzowano na podstawie analizy: elementarnej, spektroskopowej (FTIR, PL) oraz termogravimetrycznej. Dla obu związków rozszyfrowano strukturę metodą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach. Dodatkowo, wpływ stereochemicznej aktywności wolnej pary elektronowej na strukturę kompleksu została poparta obliczeniami DFT.



Struktura molekularna $[Pb(4\text{-CHO-5-MeIm})_3(NO_3)_2](NO_3)_2$ (a) oraz jednostka asymetryczna $[Pb(2\text{-pzc})_2(H_2O)]_n$ (b).

Literatura:

1. R.L. Davidovich, V. Stavila, D.V. Marinin, E.I. Voit, K.H. Whitmire, *Coord Chem Rev.*, **253** (2009) 1316-52.

K-13

ODDZIAŁYWANIA ANION- π W KONSTRUKCJI KOORDYNACYJNYCH SIECI WIELORDZENIOWYCH

**Robert Podgajny, Bernard Czarnecki, Szymon Chorąży, Dawid Pinkowicz,
Barbara Sieklucka**

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Ingardena 3, 30-060 Kraków,

e-mail: robert.podgajny@uj.edu.pl

Oddziaływania supramolekularne typu anion- π zostały zidentyfikowane i opisane dla układów molekularnych z udziałem nienasyconych cząsteczek organicznych wykazujących deficyt elektronów π w obrębie szkieletu węglowego. Efekt ten uzyskuje się np. w pierścieniach aromatycznych z podstawnikami silnie wyciągającymi gęstość elektronową (np. F, CN) jak również w kationach aromatycznych typu $\text{ArN}^{\oplus}\text{-H}$ i $\text{ArN}^{\oplus}\text{-R}$. W strukturach krystalicznych takich układów zaobserwowano specyficzne orientacje anionów, np. F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- itp. względem odpowiednich cząsteczek organicznych, z odległościami pomiędzy atomem nukleofilowym anionu a elektrofilowym „środkiem ciężkości” rzędu $\sim 2.5\text{-}3.5$ Å. Potencjał elektrostatyczny oraz stosowne energie oddziaływań są szacowane, odpowiednio, w granicach do kilkudziesięciu oraz do stu kilkudziesięciu $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, w zależności od tej odległości oraz orientacji i typu oddziaływujących cząsteczek. W widmach elektronowych niektórych układów zaobserwowano nowe pasma absorpcji związane z przeniesieniem ładunku [1].

Obiecującymi, lecz praktycznie nierozpoznanymi z punktu widzenia oddziaływań anion- π , blokami budulcowymi mogą być N-tlenkowe pochodne azyn i poliazyn, z uwagi na oczywistą polaryzację ładunku w obrębie grup $\text{O}^{\delta-}\text{-N}^{\delta+}$. W niniejszym komunikacie przedstawiony zostanie krótki przegląd literaturowy magnetycznych sieci wielordzeniowych opartych na jonach paramagnetycznych (Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ln^{3+}) z udziałem dwóch typów mostków: di-N,N'-tlenków pirazyn (**pzdo**) oraz krótkich nieorganicznych anionów CN^- , N_3^- oraz SCN^- [2]. Wskazane zostaną nierozpoznane dotychczas motywy strukturalne o orientacji typowej dla oddziaływań anion- π . Zaprezentowane zostaną również 4 nowe połączenia oparte na metaloligandach oktacyjametalanowych: $\text{Na}_6[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(\text{pzdo})_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{K}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8](\text{pzdo})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\{\text{Mn}^{\text{II}}_6(\text{pzdo})_4(\text{MeOH})_{10}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4\}\cdot 4\text{MeOH}$ (**3**) i $\{\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{pzdo})(\text{H}_2\text{O})_4[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**) wykazujących w sposób systematyczny specyficzne motywy strukturalne $\{\text{M}_2\text{-pzdo-}[\text{W}(\text{CN})_8]\}$ lub $\{\text{M}_2\text{-pzdo-}[\text{W}(\text{CN})_8]_2\}$. Architektura koordynacyjna tych sieci jest stabilizowana przez oddziaływania anion- π o orientacji równoległej, ukośnej lub prostopadłej pomiędzy płaszczyzną **pzdo** a cyjankowymi ligandami $[\text{M}(\text{CN})_8]^{n-}$ [3]. Przedyskutowana zostanie rola tych oddziaływań w konstrukcji magnetycznych sieci wielordzeniowych, oraz ich wpływ na absorpcję elektronową w zakresie widzialnym.

Literatura:

- (a) D. Quiñero, C. Garau, C. Rotger, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Dey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002) 41 3389; (b) H. T. Chifotides, K. R. Dunbar, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013), 894.
- (a) H.-L. Sun; B.-Q. Ma, S. Gao, G. Su, *Chem. Commun.*, (2001) 2586; (b) B.-Q. Ma, H.-L. Sun, S. Gao, G. Su, *Chem. Mater.*, **13** (2001) 1946. (c) R. Podgajny, D. Pinkowicz, T. Korzeniak, W. Nitek, M. Rams, B. Sieklucka, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 10416.
- R. Podgajny, D. Pinkowicz, B. Czarnecki, M. Koziół, S. Chorazy, M. Wis, W. Nitek, M. Rams, B. Sieklucka, *Cryst. Growth Des.* (2014) accepted.



Instytut Chemii (1986 rok)



Pani Profesor Trzebiatowska- Jeżowska z Profesorem Ziółkowskim



Pierwsza Rada Wydziału Chemii

**FIZYCZNA CHEMIA NIEORGANICZNA
I MATERIAŁY**

W-9

POSZUKIWANIE NOWYCH MAGNETO-OPTYCZNYCH MATERIAŁÓW MOLEKULARNYCH

Szymon Chorąży,¹ Koji Nakabayashi,² Shin-ichi Ohkoshi^{2,3}, Barbara Sieklucka^{1*}

¹Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Krakow, Poland;

²Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan;

³CREST, JST, K's Gobancho, 7 Gobancho, Chidoya-ku, Tokyo 102-0076, Japan

* barbara.sieklucka@uj.edu.pl

Multifunkcjonalność urządzeń molekularnych na poziomie pojedynczych cząsteczek jest obecnie intensywnie poszukiwaną i pożądaną cechą materii, gdyż radykalnie zmniejsza zapotrzebowanie na energię. Z naukowego punktu widzenia, multifunkcjonalne magnesy molekularne są znakomitymi połączeniami do testowania różnych kombinacji właściwości fizyko-chemicznych i mogą doprowadzić do odkrycia efektów krzyżowych drugiego rzędu. Projektowanie i konstrukcja krystalicznych multifunkcjonalnych materiałów molekularnych bazuje na metodzie molekularnych bloków budulcowych. Ciekawym przykładem takich układów o ściśle zaprojektowanych właściwościach są magnetyczne polimery koordynacyjne łączące chiralność i luminescencję, otrzymane z udziałem oktacyjanometalanów Nb, Mo i W.

W tym kontekście przedstawiamy unikalną parę 2-D ferrimagnetycznych enancjomerów $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{R-}/\text{S-mpm})_2]_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, charakteryzujących się naturalną aktywnością optyczną i magnetyczną aktywnością optyczną w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, z silnym wzmocnieniem w fazie ferrimagnetycznej [1]. Zbadaliśmy potencjał funkcjonalny bimetalicznych łańcuchów zbudowanych z kompleksów Ln(III) (Eu^{III} , Nd^{III} , Gd^{III}) z chiralnymi ligandami pochodnymi Pybox i jonów $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$. Enancjomorficzna para łańcuchów $\{[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{RR}/\text{SS-Pr}^i\text{-Pybox})(\text{dmf})_4]_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_3\}_n \cdot \text{dmf} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ łączy chiralną helikalność z paramagnetyzmem i termicznie przełączalną luminescencją [2]. Niezwykła seria ośmiu enancjomorficznych łańcuchów: $\{[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{SS}/\text{RR-}i\text{Pr-Pybox})(\text{dmf})_4]_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_3\}_n \cdot \text{dmf} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\{[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{SRSR}/\text{RSRS-Ind-Pybox})(\text{dmf})_4][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\}_n \cdot 5\text{MeCN} \cdot 4\text{MeOH}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Nd}$) łączy aktywność optyczną, luminescencję i uporządkowanie magnetyczne. Poza chiralnością, antyferromagnetycznie sprzężone łańcuchy zawierające Gd^{III} wykazują silną czerwoną fosforescencję ligandową, podczas gdy ferromagnetyczne łańcuchy $\text{Nd}^{\text{III}} - \text{W}^{\text{V}}$ wykazują emisję promieniowania pochodzącą od Nd^{III} w zakresie bliskiej podczerwieni [3]. Wreszcie, unikalna 2-D warstwa $\{[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{Box})_2(\text{dmf})_2][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wykazuje ferromagnetyzm i luminescencję, której kolor, zielony (Tb^{III}) lub czerwony (Box), jest przełączany światłem wzbudzającym [4].

Prezentowane polimery koordynacyjne otwierają nowe perspektywy w dziedzinie magneto-optycznych materiałów molekularnych, wykazujących przełączalne właściwości, zarówno optyczne jak i magnetyczne, wynikające z charakterystyki pojedynczej sieci koordynacyjnej.

Praca finansowana przez NCN grant DEC-2011/01/B/ST5/00716 i w ramach projektu MPD.

Literatura:

1. Sz.Chorazy, R.Podgajny, W.Nitek, T.Fic, E.Görllich, M.Rams and B.Sieklucka, *Chem. Commun.*, **49** (2013) 6731—6733.
2. Sz.Chorazy, K.Nakabayashi, N.Ozaki, R.Pełka, T.Fic, J.Młynarski, B.Sieklucka and S.-i.Ohkoshi, *RSC Advances.*, **3** (2013) 1065-1068.
3. Sz.Chorazy, K.Nakabayashi, M.Arczynski, R.Pełka, S.-i.Ohkoshi, and B.Sieklucka, *Chem.Eur.J.*, **20** (2014) 7144 – 7159.
4. Sz.Chorazy, K.Nakabayashi, S.-i.Ohkoshi, and B.Sieklucka, *Chem.Mater.*, (2014)

W-10

**O WPŁYWIE ANIONU NA ZJAWISKO SPIN CROSSOVER
W 2D SIECIACH KOORDYNACYJNYCH Fe(II)****Robert Bronisz¹, Agata Bialońska¹, Joachim Kusz², Maria Nowak², Marek Weselski¹**¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław² Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice

Związki kompleksowe jonów metali o konfiguracji elektronowej $3d^4-3d^7$ mogą tworzyć trwałe układy wysoko- (HS) lub niskospinowe (LS). Jeżeli jednak, różnica pomiędzy energią rozszepienia orbitali d ($10Dq$) a średnią energią sparowania elektronów (P) jest rzędu energii drgań termicznych sieci to zmiana temperatury może wywołać zmianę stanu spinowego (spin crossover).[1] Przemianę spinową można wywołać nie tylko poprzez zmianę temperatury, lecz także poprzez naświetlenie światłem o odpowiedniej długości fali lub też na skutek przyłożenia ciśnienia. Szczególnie interesujące są oktaedryczne związki kompleksowe Fe(II) ponieważ odwracalna przemiana $HS(S=2, t_{2g}^4 e_g^2) \rightleftharpoons LS(S=0, t_{2g}^6 e_g^0)$ wiąże się z drastyczną zmianą właściwości magnetycznych i optycznych. Zmianie stanu spinowego towarzyszy również zmiana długości wiązania Fe-ligand o około 10%. Jest ona źródłem zaburzenia strukturalnego, które rozprzestrzeniając się na sieć krystaliczną może doprowadzić do wystąpienia zjawisk kooperatywnych.

Jednym ze sposobów zwiększania kooperatywności przemiany spinowej jest bezpośrednie łączenie jonów żelaza(II) w sieć koordynacyjną za pomocą ligandów mostkujących. Zastosowanie 1, ω -di(azolylo)alkanów (azolyl = 1,2,3-triazol-1-yl, tetrazol-1-yl, tetrazol-2-yl) prowadzi do powstawania 1D, 2D i 3D polimerów koordynacyjnych Fe(II). Pomimo bezpośredniego połączenia centrów SCO (spin crossover) otrzymuje się obok układów wykazujących ostre przejścia spinowe także takie, w których przemiana zachodzi w szerokim zakresie temperatur. Ponadto, badania 1D i 3D sieci zawierających odpowiednio 1,3-di(tetrazol-1-ylometylo)benzen i 1,4-di(tetrazol-1-ylo)butan wykazały, że przebieg przemiany spinowej zależy od rodzaju nieskoordynowanego anionu. Prowadzone przez nas badania z wykorzystaniem tris(tetrazol-1-ylo)metanu (111tz) oraz 1,4-di(1,2,3-triazol-1-yl)butanu (bbtr) jako ligandów mostkujących zaowocowało otrzymaniem 2D sieci koordynacyjnych: $[Fe(111tz)_2]X_2$ [2] oraz $[Fe(bbtr)_3]X_2$ [3] ($X = ClO_4^-, BF_4^-, CF_3SO_3^-$). Wspólną cechą obu rodzajów związków jest warstwowe uporządkowanie polimerycznych jednostek, pomiędzy którymi znajdują się aniony. Temperaturowe pomiary podatności magnetycznej ujawniły, że otrzymane polimery koordynacyjne wykazują zjawisko SCO. Jednocześnie stwierdzono, że także w tym przypadku przebieg przemiany spinowej zależy od rodzaju nieskoordynowanego anionu. Analiza struktur krystalicznych wyznaczonych z pomiarów dyfrakcyjnych monokryształów ujawniła podobieństwo polimerycznych jednostek w każdej z rodzin kompleksów. Stwierdzono przy tym, że wymiana anionu wywołuje różnicowanie strukturalne w obszarze pomiędzy polimerycznymi warstwami.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/B/ST5/06311.

Literatura:

1. P. Gutlich, Y. Garcia, H. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.*, **29** (2000) 419.
2. A. Bialońska, R. Bronisz, M. F. Rudolf, M. Weselski, *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 237.
3. a) R. Bronisz, *Inorg. Chem.*, **44** (2005) 4463; b) J. Kusz, R. Bronisz, M. Zubko, G. Bednarek, *Chem. Eur. J.*, **17** (2011) 6807.

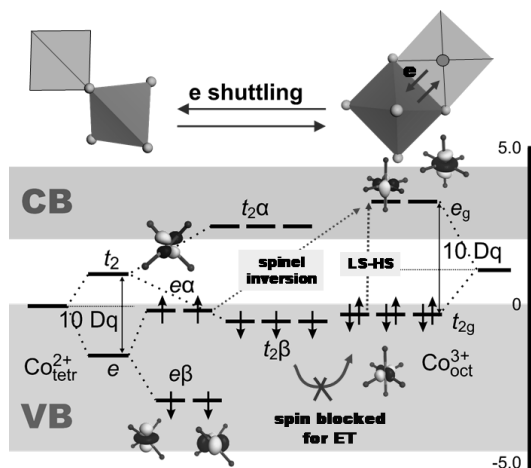
W-11

MORFOLOGIA, STRUKTURA ELEKTRONOWA, PROCESY PRZENIESIENIA ŁADUNKU I SPINU W KONTEKŚCIE WŁAŚCIWOŚCI REDOKSOWYCH NANOSPINELI KOBALTOWYCH

Filip Zasada, Witold Piskorz, Paulina Indyka, Joanna Gryboś, Jan Kaczmarczyk,
Andrzej Kotarba, Zbigniew Sojka,
*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków, e-mail
sojka@chemia.uj.edu.pl*

Dzięki swojej dobrze zdefiniowanej strukturze, zdolności do łatwego kształtowania morfologii oraz modyfikacji właściwości elektronowych spineli kobaltowe stanowią doskonałe modelowe układy katalityczne o dużym znaczeniu w badaniach podstawowych i aplikacyjnych. Przez domieszkowanie heterojonami o tej samej lub odmiennej wartościowości uzyskuje się katalizatory o zaplanowanych właściwościach redoksowych wykazujące dużą aktywność w reakcjach deN₂O, utlenianiu CO i CH₄, reakcji redukcji tlenu (ORR). W zależności od metod syntezy można otrzymać nanokryształy Co₃O₄ o określonej morfologii, które eksponują dobrze powierzchnie, co pozwala na szczegółowe zbadanie relacji struktura-reaktywność w warunkach rzeczywistych.

Kluczowym zagadnieniem niniejszych badań jest racjonalizacja właściwości redoksowych Co₃O₄ w oparciu o podstawowe wewnętrzne jak i zewnętrzne procesy przeniesienia i transportu elektronów. Metodą syntezy hydrotermalnej otrzymano nanokryształy spinelu kobaltowego o morfologii heksa- okta i rombikuboktaedrycznej, przeprowadzono ich charakterystykę fizykochemiczną metodami spektroskopii XPS, RS/IR, EPR, UV-vis oraz mikroskopii TEM/STEM. Komplementarne obliczenia DFT w modelu periodycznym pozwoliły na określenie struktury pasmowej Co₃O₄ oraz ustalenia poziomów energetycznych jonów Co²⁺ i Co³⁺ z rozdzielczością spinową. Podstawowe procesy przeniesienia ładunku i spinu zaznaczono na rysunku poniżej. Alternatywna substytucja kationów redoksowych (Co²⁺ i Co³⁺) przez nieredoksove (Mg²⁺ i Al³⁺) umożliwiła lokalizację centrów aktywnych (pasma oktaedryczne). Pomiary przewodnictwa elektrycznego w zależności od rodzaju zdefektowania spinelu (wakacje kationowe lub anionowe) pozwoliły z kolei na identyfikację dwóch par redoksowych Co³⁺/Co⁴⁺ (pasmo t_{2g}) i Co²⁺/Co³⁺ (pasmo t_{2g}-e_g) o zróżnicowanej aktywności w reakcji deN₂O.



Podziękowanie dla projektu 2011/03/B/ST5/01564 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki

W-12

NOWA METODA SYNTEZY BOGATYCH W WODÓR BOROWODORKÓW

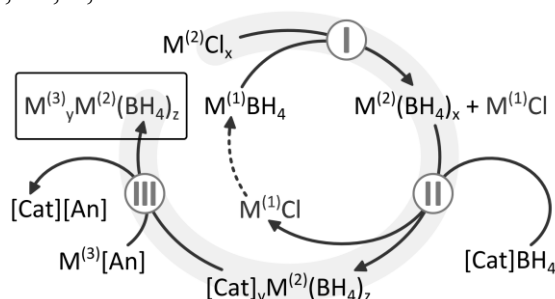
**T. Jaroń^{1*}, P. Orłowski², W. Wegner², A. Starobrat², M. Tyszkiewicz¹, D. Pancierz²,
K. J. Fijałkowski¹, P. J. Leszczyński¹, W. Grochala¹**

¹ CeNT, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa,
*e-mail: tjaron@uw.edu.pl

² Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

Borowodorki metali od ponad dekady cieszą się znacznym zainteresowaniem naukowym jako potencjalne chemiczne magazyny wodoru zasilającego mobilne ogniwa paliwowe [1]. Zbadane dotychczas materiały oparte na borowodorkach wykazują niekorzystne parametry magazynowania wodoru – zbyt wysoką lub zbyt niską temperaturę uwalniania wodoru, wydzielanie wodoru zanieczyszczonego (np. diboranem lub amoniakiem), oraz trudną odwracalność, przez co konieczne są poszukiwania nowych układów, które wykazywałyby pożądane parametry. Obecnie stosowane metody syntezy nowych borowodorków obejmują głównie reakcje mechanochemiczne w ciele stałym [2,3]. Takie podejście, mimo tego, że pozwala na szybkie otrzymanie licznych nowych materiałów, posiada także znaczące wady, takie jak problemy ze zwiększeniem skali, czy też trudności w oczyszczeniu produktu, stanowiącego często jedynie ok. 50% wagowych mieszaniny poreakcyjnej.

Niedawno została przez nas opracowana metoda syntezy borowodorków podwójnych, $M^{(3)}_y[M^{(2)}(BH_4)_z]$, gdzie $M^{(3)}$ and $M^{(2)}$ są kationami metali [4–6]. Metoda ta nie posiada wyżej wymienionych ograniczeń i prowadzi do produktów pozbawionych zanieczyszczeń, oraz umożliwia otrzymanie borowodorków nieosiągalnych za pomocą reakcji mechanochemicznych. Prezentowana metoda syntezy jest oparta na reakcji podwójnej wymiany pomiędzy solą zawierającą słabo koordynujący anion, $M^{(3)}[An]$, i borowodorkiem zawierającym duży kation organiczny, $[Cat]_y[M^{(2)}(BH_4)_z]$ (Rys. 1, reakcja III). Reakcja ta prowadzona jest w słabo koordynującym rozpuszczalniku organicznym, a produkt wytrąca się w postaci osadu. Prekursory do syntezy są dostępne komercyjnie, lub mogą zostać łatwo otrzymane w wyniku znanych procesów (reakcje I i II). Podczas wykładu zostaną przedstawione szczegóły metody wraz z kilkoma przykładami jej użycia do syntezy borowodorków m. in. Zn, Sc, Y, Eu.



Rys. 1. Synteza podwójnych borowodorków metali, $M^{(3)}_y[M^{(2)}(BH_4)_z]$, $z = x + y$. Dla omawianych borowodorków: $M^{(1)} = Li, Na$, $M^{(2)} = Zn, Sc, Y, (...)$, $M^{(3)} = Li - Cs$, $[Cat] = [Bu_4N], [Ph_4N]$, $[An] = [Al\{OC(CF_3)_3\}_4], [B\{3,5-(CF_3)_2C_6H_3\}_4]$.

Literatura

[1] W. Grochala, P. P. Edwards, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 1283; [2] D. B. Ravnsbæk, et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51** (2012) 3582; [3] H. Hagemann, R. Černý, *Dalton Trans.*, **39** (2010) 6006; [4] T. Jaroń, W. Wegner, W. Grochala, *zgłoszenie patentowe*, P.405397 (2013); [5] T. Jaroń, et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (2014), wysłane; [6] T. Jaroń, et al., *Chem. Eur. J.*, (2014), wysłane.

W-13

**ABSORPCJA WIELOFOTONOWA W MATERIAŁACH
NIEORGANICZNYCH I JEJ ZASTOSOWANIA**

Marek Samoć, Katarzyna Matczyszyn, Marcin Nyk, Joanna Olesiak-Bańska, Dominika Wawrzyńczyk, Janusz Szeremeta, Leszek Mazur, Marta Gordel, Radosław Kolkowski, Katarzyna Brach, Magdalena Klekotko, Magdalena Waszkielewicz, Jan Zaręba

*Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wroclawska, Wyb. Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław*

Pojęcie absorpcji nieliniowej odnosi się do sytuacji gdy, formalnie, współczynnik absorpcji materiału jest funkcją intensywności światła. Dotyczy zarówno sytuacji gdy zależność taka wynika z nasycenia absorpcji wywołanego znaczącym uszczupleniem populacji absorbentu w stanie podstawowym jak i absorpcji wielofotonowej, która z kolei może mieć charakter procesu absorpcji sekwencyjnej jak i jednoczesnej.

Referat przedstawia niektóre wyniki badań prowadzonych w przeciągu ostatnich 5 lat w grupie autora, dotyczących przede wszystkim absorpcji nieliniowej w nanostrukturach nieorganicznych takich jak nanocząstki półprzewodników, układy plazmoneczne i nanokryształy domieszkowane jonami lantanowców. We wszystkich przypadkach nacisk położono na uzyskanie kompletnych widm absorpcji nieliniowej (zazwyczaj przedstawianych jako zależność efektywnego przekroju czynnego na absorpcję dwu- lub wielofotonową od długości fali) przy użyciu femtosekundowych impulsów laserowych. Spośród wielu możliwych zastosowań absorberów nieliniowych najbardziej interesujące dla nas są zastosowania badanych przez nas nanocząstek jako znaczników w mikroskopii nieliniowej, gdzie korzysta się z emisji tego typu znaczników zachodzącej przy długościach fali krótszych niż długość fali wzbudzenia (konwersja w górę).

Wyniki otrzymane dla nanocząstek półprzewodnikowych (np. nanokropki CdS, nanokropki i nanopręty CdSe) wskazują m.in. na wpływ symetrii nanocząstek na możliwość maksymalizacji efektywnych przekroi czynnych. Z kolei nanocząstki plazmoneczne (np. nanopręty złota i struktury typu rdzeń-płaszcz) to układy gdzie silna absorpcja dwufotonowa ma charakter procesu sekwencyjnego i współlistnieje z wydajnym nasyceniem absorpcji jednofotonowej związanej ze wzbudzeniami plazmonowymi. Dla zastosowań w mikroskopii oprócz wydajnej absorpcji istotna jest też wydajna emisja nanocząstki, istnieje tu możliwość zarówno emisji pochodzącej od materiału absorbującego nieliniowo jak i transferu energii do emitera, np. jonu lantanowca, co obserwowano w nanocząstkach YVO_4 domieszkowanych jonami Eu^{3+} .

K-14

**SYNTEZA ORAZ WPŁYW TEMPERATURY WYGRZEWANIA I
ZAWARTOŚCI DOMIESZKI JONÓW Bi^{3+} NA WŁASNOŚCI
STRUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE NANOKRYSTAŁÓW
 $\text{GdVO}_4: \text{Eu}^{3+}$**

Katarzyna Lenczewska¹, Yuriy Gerasymchuk¹, Nguyen Vu², Dariusz Hreniak¹

¹ *Institut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław,
D.Hreniak@int.pan.wroc.pl*

² *Institute of Materials Science, VAST, 18 Hoang-Quoc-Viet, Hanoi, Vietnam*

Nanokrystaliczny proszek GdVO_4 domieszkowany jonami europu (Eu^{3+}) został otrzymany zmodyfikowaną metodą Pechiniego [1]. Otrzymane próbki domieszkowano jonami europu w stałym stężeniu molowym (5%) oraz jonami trójwartościowego bizmutu (Bi^{3+}) w zakresie stężeń molowych od 1% do 15% oraz wygrzewano w różnych temperaturach w zakresie 750 – 900°C. Dla wyznaczenia właściwości fizykochemicznych otrzymanych próbek wykorzystano m.in. rentgenowską dyfraktometrię proszkową (XRD), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM) oraz spektroskopię fotoluminescencyjną. Wyznaczony został wpływ temperatury wygrzewania oraz obecności zmiennej ilości domieszki jonów bizmutu na właściwości strukturalne i fotoluminescencyjne nanokrystałów GdVO_4 . Na podstawie wyników uzyskanych w rezultacie przeprowadzonych badań XRD zauważono, że już w temperaturze wygrzewania równej 750°C uzyskano czystą fazę krystaliczną o strukturze tetragonalnej typu cyrkonu [2]. Wprowadzanie do matrycy GdVO_4 większego stężenia jonów Bi^{3+} skutkowało wzrostem objętości komórki elementarnej w kryształach [3], co objawiło się przesuwaniem się refleksów braggowskich w stronę mniejszych wartości dla kąta 2θ . Dodatkowo zaobserwowano też, że średnia wielkość krystalitów, otrzymana na podstawie analizy obrazów TEM rośnie wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania oraz wzrostem stężenia domieszki jonów bizmutu. Wynika to z faktu związanego z łączeniem się sąsiednich krystalitów w jeden o znacznie większej średnicy pod wpływem wzrostu temperatury. Zauważyć można również, że w badanych próbkach udział jonów Bi^{3+} przyczynia się do obniżenia temperatury tworzenia się krystałów GdVO_4 . Posłużenie się jonami Bi^{3+} jako jonami sensybilizatora pozwoliło na zaobserwowanie w badanym materiale intensywnej czerwonej luminescencji jonów Eu^{3+} przy wzbudzeniu w zakresie bliskiego UV (330 nm). Obserwowana luminescencja jest efektem transferu energii między jonami Bi^{3+} a centrami luminescencyjnymi Eu^{3+} [4, 5]. Zauważono dodatkowo, że emisja staje się bardziej intensywna dla próbek wygrzewanych w wyższych temperaturach, co jest związane najprawdopodobniej z poprawą stopnia krystalizacji nanokrystałów. Zaobserwowano również wpływ badanych parametrów na czas życia luminescencji jonów Eu^{3+} .

Literatura:

1. C. Sungho, M. M. Young, J. Ha-Kyum, *Journal of Luminescence*, **130** (2010) 549.
2. J. A. Baglio, G. Gashurov, *Acta Crystallogr., Acta Crystallographica - Section B*, **24** (1968) 292.
3. R. D. Shannon, C. T. Prewit, *Acta Crystallographica - Section B*, **25** (1969) 925.
4. U. Rambabu, N.R. Munirathnam, S. Chatterjee, B. Sudhakar Reddy, Sang-Do Han, *Ceramics International*, **39** (2013) 4801.
5. B.N. Mahalley, S.J. Dhoble, R.B. Pode, G. Alexander, *Applied Physics A*, **70** (2000) 39.

K-15

NOWA METODA SYNTEZY BOROWO-AZOTOWYCH WYDAJNYCH MAGAZYNÓW WODORU TYPU $M(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$

**Karol J. Fijałkowski¹, Rafał Owarzany², Tomasz Jaroń¹, Michał K. Cyrański³,
Piotr J. Leszczyński¹, Wojciech Grochala¹**

¹ Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski, Żwirki i Wigury 93,
02-089 Warszawa

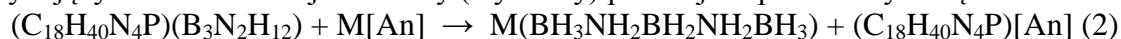
² Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, Hoża 69, 00-681, Warszawa

² Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 1, 02-093, Warszawa
karol.fijalkowski@cent.uw.edu.pl

Pochodne borazanu (NH_3BH_3) stanowią grupę borowo-azotowych magazynów wodoru, które bierze się pod uwagę w kontekście zasilania niskotemperaturowych ogniwo paliwowych. W tej grupie najlepiej poznana grupa związków są amidoborany metali (MNH_2BH_3) [1], które jednak wydzielają wodór zanieczyszczony amoniakiem [2].

Niedawno opisaliśmy nową grupę lekkich magazynów wodoru zawierających łańcuchowe aniony ($\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$)⁻ [5]. Sole lekkich metali alkalicznych (Li, Na) z tej grupy związków zawierają ponad 10% wagowych wodoru, z czego ponad połowa jest dostępna w temperaturach poniżej 150°C. Znana dotychczas metoda ich syntezy opiera się o jednoetapową reakcję pomiędzy borazanem a wodorkiem metalu w stosunku molowym 1:3 w środowisku tetrahydrofuranu.

Prezentujemy tu nową metodę syntezy soli typu $M(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$ mogącą prowadzić do soli nieosiągalnych za pomocą dotychczas opisanej metody syntezy. Nowa ścieżka wykorzystuje organiczny prekursor zawierający anion ($\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$)⁻ oraz duży kation organiczny ($\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{P}$)⁺. Drugi prekursor zawiera żądany kation M^+ oraz słabo koordynujący anion. W reakcji metatezy (wymiany) powstaje zaplanowany związek:



Prekursor organiczny ($\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{P})(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$ został scharakteryzowany fizykochemicznie. Krystalizuje on w dwóch odmianach polimorficznych: alfa [4] i beta [5].

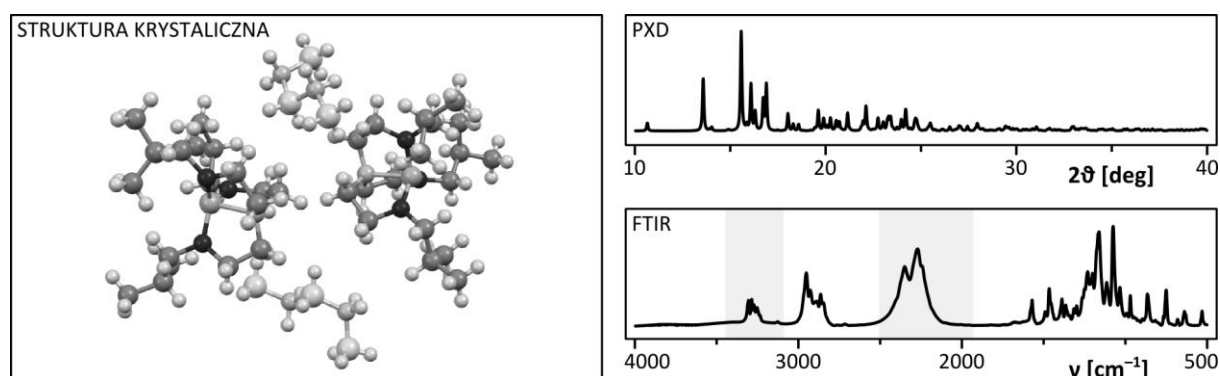


Figura 1. Struktura krystaliczna prekursora organicznego $\beta\text{-(C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{P})(\text{B}_3\text{N}_2\text{H}_{12})$ oraz jego dyfraktogram proszkowy (PXD) i absorpcyjne widmo w podczerwieni (FTIR).

Literatura:

1. Z. Xiong et al., *Nature Mater.* **7** (2008) 138.
2. K. J. Fijałkowski and W. Grochala, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 2043.
3. K. J. Fijałkowski et al., *praca złożona do Adv. Energy Mater.* (2014).
4. W. C. Ewing et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 17093.
5. K. J. Fijałkowski et al., *praca w przygotowaniu* (2014).

K-16

**POROWATE MAGNETYCZNE POLIMERY KOORDYNACYJNE
Z MOSTKAMI CYJANKOWYMI**

**Beata Nowicka¹, Mateusz Reczyński¹, Maria Bałanda², Magdalena Fitta²,
Paulina Soboń¹, Barbara Sieklucka¹**

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Ingardena 3, 30-060 Kraków,
e-mail: beata.nowicka@uj.edu.pl

² Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

Molekularne materiały magnetyczne są w ostatnich latach intensywnie badane ze względu na swoje potencjalne zastosowanie, jak również szereg nowych zjawisk, które zaobserwowano dzięki łączeniu na poziomie molekularnym właściwości nie współwystępujących w klasycznych magnetykach. Magnesy porowate a także gąbki magnetyczne, czyli substancje odwracalnie zmieniające strukturę i właściwości magnetyczne pod wpływem wody mogą znaleźć zastosowanie jako chemo-przełączniki oraz materiały do selektywnej sorpcji i neutralizacji szkodliwych substancji. Mechanizm działania gąbek magnetycznych opiera się przeważnie na zrywaniu i odtwarzaniu wiązań koordynacyjnych, głównie odwracalnym uwalnianiu słabo związanej wody koordynacyjnej. Istnieją jednak substancje, w których sorpcja cząsteczek gościa powoduje jedynie adaptację kształtu sieci poprzez relatywnie niewielkie zmiany kątów i długości wiązań. Obserwacja właściwości magnetycznych takich związków daje możliwość uzyskania pełniejszej informacji o wpływie geometrii wiązań na sprzężenia magnetyczne.

Kompleks $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ okazał się niezwykle przydatnym blokiem budulcowym do konstrukcji mikroporowatych materiałów odpowiadających na sorpcję cząsteczek gościa zmianami strukturalnymi i magnetycznymi. Jego zaletami są liniowy charakter, względnie mały rozmiar liganda oraz słabe oddziaływanie łańcuchów alifatycznych z polarnymi cząsteczkami rozpuszczalnika. W oparciu o $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ otrzymaliśmy rodzinę pseudo-polimorficznych izomerów supramolekularnych dwuwymiarowej sieci $[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2 \cdot \text{solv}$ o topologii plastra miodu [1]. Pomędzy izomerami obserwuje się szereg sterowanych sorpcją i temperaturą przejść, z których część zachodzi z zachowaniem monokrystaliczności. Podobną dynamikę strukturalną odkryliśmy dla znanych wcześniej układów o tej samej topologii opartych na heksacyjanometalanach $[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{solv}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$) [2]. Mimo sztywności oktaedrycznego otoczenia koordynacyjnego Fe i Cr oraz niższej porowatości związku te wykazują sorpcję szeregu małych cząsteczek połączoną ze zmianami właściwości magnetycznych.

Literatura:

1. B. Nowicka, M. Rams, K. Stadnicka, B. Sieklucka *Inorg. Chem.* **46** (2007) 8123; B. Nowicka, M. Bałanda, B. Gawęł, G. Ćwiak, A. Budziak, W. Łasocha, B. Sieklucka *Dalton Trans.* **40** (2011) 3067.
2. S. Ferlay, T. Mallah, J. Vaissermann, F. Bartolome, P. Veillet, M. Verdagner *Chem. Commun.* (1996) 2481; E. Colacio, J. M. Dominguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, F. Lloret, J. M. Moreno, H. Stoeckli-Evans *Chem. Commun.* (1999) 987.

K-17

HETEROGENICZNE KARBONYLOWE KOMPLEKSY NIKLU O NISKIEJ KOORDYNACJI - BADANIA SPEKTROSKOPOWE I MODELOWANIE MOLEKULARNE

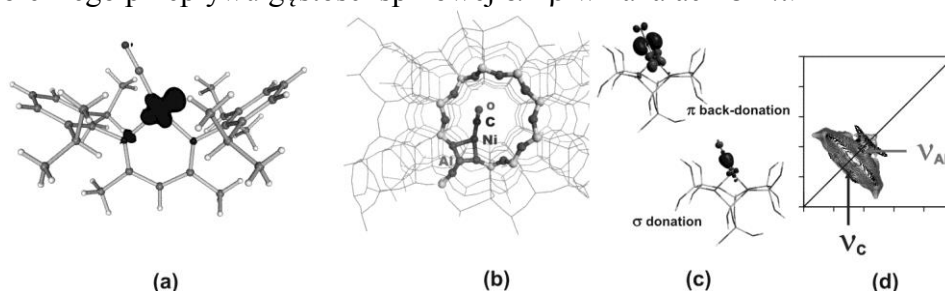
Piotr Pietrzyk, Tomasz Mazur, Katarzyna Podolska-Serafin, Zbigniew Sojka

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Ingardena 3, 30-060 Kraków,

e-mail: pietrzyk@chemia.uj.edu.pl

Jony niklu(I) tworzą reaktywne kompleksy zdolne do naśladowania aktywności wybranych enzymów w reakcjach z prostymi cząsteczkami dwuatomowymi takimi jak H_2 , O_2 , CO i NO . Kompleksy takie charakteryzują się najczęściej dużą reaktywnością wynikającą z niskiej liczby koordynacyjnej i stosunkowo niskiego potencjału jonizacyjnego, co pozwala na tworzenie efektywnej pary redoksowej $Ni(I)/Ni(II)$. Analogiczne układy można otrzymywać na bazie nośników mineralnych, w szczególności zeolitów [1,2].

Oddziaływanie metalozeolitu $Ni(I)ZSM-5$ z nieredokсовym liganiem CO prowadzi do powstawania paramagnetycznych adduktów. Stechiometria reakcji tworzenia adduktów zmienia się z ciśnieniem CO . Ze wzrostem ciśnienia obserwowano addukty mono-, di-, tri- i tetrakarbonylowe. W ustaleniu struktury pomocne były pomiary EPR ze znakowanym izotopowo $C-13$ tlenkiem węgla(II) dzięki obserwowanej strukturze nadsubtelnej (^{13}C , $I = 1/2$). Ze względu na bardzo małe wartości rozszczepień nadsubtelnych dla monokarbonyłu, pomiar ich był możliwy dzięki zastosowaniu impulsowej spektroskopii korelacyjnej podpoziomów nadsubtelnych (HYSCORE). Połączenie pomiarów IR, EPR i HYSCORE z obliczeniami DFT parametrów spektroskopowych (ZORA-SOMF/B3LYP) pozwoliło na ostateczne ustalenie stechiometrii i geometrii powstających adduktów. W szczególności monokarbonyle charakteryzują się geometrią typu η^1-C o kształcie w formie litery T z trójkrotną koordynacją jonu niklu(I) (Rysunek 1). Analiza metodą orbitali naturalnych dla wartościowości chemicznej (NOCV) ujawniła, że mechanizm tworzenia wiązania $Ni-CO$ oparty jest na dwóch kanałach przepływu gęstości elektronowej (nakładanie σ i π). Batochromowe przesunięcie częstości drgania CO w stosunku do częstości charakteryzującej swobodną cząsteczkę wynika z dominacji efektu przepływu kanałem π (donacja wsteczna). Natomiast polaryzacyjna natura izotropowej stałej rozszczepienia nadsubtelnego ^{13}C wynika z niewspółbieżnego przepływu gęstości spinowej α i β w kanałach σ i π .



Rysunek 1. (a) Struktura modelowego kompleksu $Ni(I)-CO$ z ligandem diketaininowym oraz (b) jego analogu w kanale zeolitu BEA, (c) kontury NOCV obrazujące przepływ gęstości elektronowej pomiędzy cząsteczką CO i centrum $Ni(I)$ w kanałach π i σ , oraz (d) przykładowe widmo HYSCORE.

Literatura:

1. P. Pietrzyk, K. Podolska, T. Mazur, Z. Sojka, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 19931.
2. P. Pietrzyk, T. Mazur, K. Podolska-Serafin, M. Chiesa, Z. Sojka, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 15467.

K-18

KINETYKA I MECHANIZM REAKCJI SUBSTYTUCJI W DWURDZENIOWYCH KOMPLEKSACH PLATYNY(II)

**Adrian Topolski¹, Patryk Jarzynka¹, Paula Rozmarynowska¹, Daria Myszor¹,
Małgorzata Uzarska², Rafał Czajkowski³**

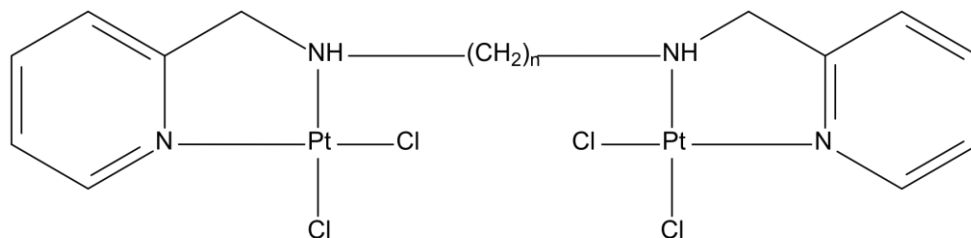
¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Gagarina 7, 87-100 Toruń,
topolski@umk.pl

² Zakład Inżynierii Tkankowej, Collegium Medicum, Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
ul. Karłowicza 24, 85-092 Bydgoszcz

³ Katedra Dermatologii, Chorób Przenoszonych Drogą Płciową i Immunodermatologii,
Collegium Medicum, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 9,
85-094 Bydgoszcz

Kompleksy platyny stanowią jedną z podstawowych grup związków stosowanych w terapii przeciwnowotworowej. Rozwój tej grupy związków idzie w kierunku otrzymania kompleksów o większej skuteczności w zwalczaniu komórek nowotworowych i mniejszej szkodliwości dla organizmu (skutki uboczne). Oprócz badanych od lat związków jednordzeniowych, takich jak cisplatyna czy oksaliplatyna, interesującą grupę stanowią również kompleksy wielordzeniowe platyny(II) [1], z których najbardziej znanym jest BBR3464 [2]. Wyjątkowe cechy kompleksów wielordzeniowych wynikają z obecności w ich cząsteczce kilku (najczęściej dwóch lub trzech) centrów metalicznych. W znaczący sposób wpływa to na skuteczność ich wiązania się z łańcuchem DNA.

Przeprowadzone prace eksperymentalne dotyczyły kinetyki substytucji ligandów chlorkowych w dwurdzeniowych kompleksach platyny(II) (Rysunek) za pomocą serii S-donorowych nukleofilów (Nu) – tiomocznika, L-metioniny i glutationu [3].



$n = 6$ dla $[\text{Pt}_2(6\text{NNpy})\text{Cl}_4]$ (Pt6), $n = 8$ dla $[\text{Pt}_2(8\text{NNpy})\text{Cl}_4]$ (Pt8)

Rysunek. Wzory strukturalne badanych kompleksów platyny(II)

Zmiany spektralne towarzyszące reakcji pokazują, że w opisie kinetycznym badane kompleksy platyny(II) mogą być traktowane jako jednordzeniowe z uwagi na znaczną odległość centrów metalicznych. Otrzymane stałe szybkości reakcji substytucji pokazują, że ważnym czynnikiem wpływającym na szybkość reakcji jest dostępność atomu donorowego w atakującym kompleks nukleofilu.

Literatura:

1. M.A. Jakupiec, M. Galansky, B.K. Keppler, *Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol.*, **146** (2003) 1.
2. C. Manzotti, G. Pratesi, E. Menta, R.D. Domenico, E. Cavalletti, H.H. Fiebig, L.R. Kelland, N. Farrell, D. Polizzi, R. Supino, G. Pezzoni, F. Zunino, *Clin. Cancer Res.*, **6** (2000) 2626.
3. P. Jarzynka, A. Topolski, M. Uzarska, R. Czajkowski, *Inorg. Chim. Acta*, **413** (2014) 60.

K-19

FOTOSENSYBILIZACJA NIEORGANICZNYCH PÓLPRAZEWODNIKÓW SZEROKOPASMOWYCH OPARTA NA PROCESIE WSTRZYKNIĘCIA DZIURY

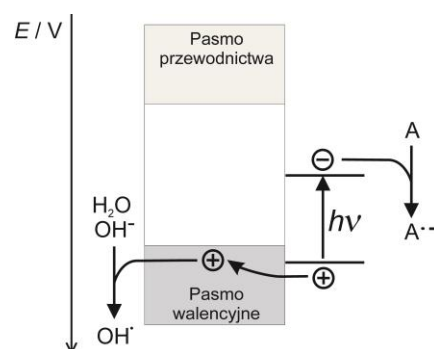
Joanna Kuncewicz¹, Krzysztof Kruczała¹, Charlotte Desjacques¹, Wojciech Macyk¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingarden 3, 30-060 Kraków,

kuncewic@chemia.uj.edu.pl

Fotokatalizatory bazujące na nieorganicznych półprzewodnikach szerokopasmowych wciąż wyróżniają się spośród innych materiałów wysoką stabilnością, dużą dostępnością oraz korzystnym położeniem krawędzi pasm na skali potencjałów determinującym ich zastosowanie. Główną wadą tych materiałów jest jednak zakres spektralny fotoaktywności ograniczony często do promieniowania ultrafioletowego. Fotosensybilizacja materiałów półprzewodnikowych do zastosowań fotokatalitycznych bazuje zwykle na indukowanym światłem procesie przeniesienia elektronu do pasma przewodnictwa półprzewodnika [1]. W ten sposób zainicjowane zostają reakcje oparte na pierwotnej reakcji redukcji. Opracowanie alternatywnej ścieżki fotoaktywacji półprzewodników w zakresie światła widzialnego bazującej na procesie przeniesienia dziury do pasma walencyjnego (Rys. 1) pozwoliłoby nie tylko na stworzenie nowych układów fotokatalitycznie aktywnych w tym zakresie promieniowania lecz również na otrzymanie materiałów zdolnych do selektywnej aktywności opartej na reakcjach utleniania angażujących dziury z pasma walencyjnego.

W przypadku układów fotokatalitycznych fotosensybilizacja oparta na procesie wstrzyknięcia dziury jest wciąż rzadko spotykana [2]. Jednym z przykładów materiałów, których aktywność oparta jest na tym właśnie mechanizmie jest TiO_2 modyfikowany powierzchniowo związkami chromu(VI) [3, 4]. Indukowany światłem proces wstrzyknięcia dziury zachodzący w tych materiałach został potwierdzony zarówno za pomocą pomiarów fotoelektrochemicznych jak i z wykorzystaniem spektroskopii EPR. Obecnie prowadzone są badania nad optymalizacją nowych układów fotokatalitycznych wykorzystujących BiVO_4 oraz Bi_2O_3 jako fotosensybilizatory zdolne do przekazania dziury do pasma walencyjnego półprzewodników takich jak TiO_2 czy BaTiO_3 . W niniejszej pracy przedstawiona zostanie charakterystyka właściwości fizykochemicznych i absorpcyjnych otrzymanych materiałów oraz wyniki badań mechanistycznych.



Rys. 1. Schemat mechanizmu fotosensybilizacji półprzewodnika opartego na procesie wstrzyknięcia dziury.

Literatura:

1. W. Macyk, K. Szaciłowski, G. Stochel, M. Buchalska, J. Kuncewicz, P. Łabuz, *Coord. Chem. Rev.*, **254**, (2010), 2687.
2. M. Buchalska, J. Kuncewicz, E. Świątek, P. Łabuz, T. Baran, G. Stochel, W. Macyk, *Coord. Chem. Rev.*, **257**, (2013), 767.
3. J. Kuncewicz, P. Ząbek, K. Kruczała, K. Szaciłowski, W. Macyk, *J. Phys. Chem. C*, **116**, (2012), 21762.
4. J. Kuncewicz, P. Ząbek, G. Stochel, Z. Stasicka, W. Macyk, *Catal. Today*, **161**, (2011), 78.

Podziękowania:

Praca została wykonana w ramach grantu *Iuventus Plus* (No.: IP2012 030572) finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

SESJA POSTEROWA

KATALIZA

P-1

REAKCJE HYDROFORMYLOWANIA ALKENÓW BEZ ROZPUSZCZALNIKA

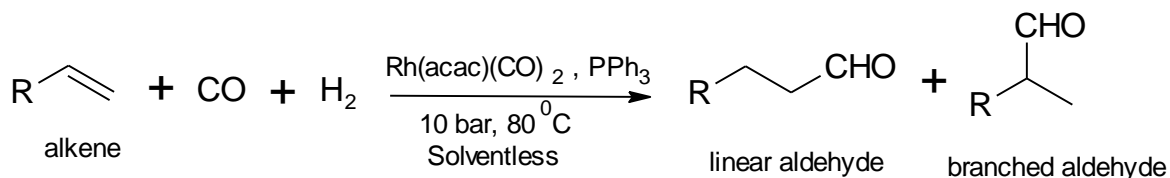
Waleed Al-Salahi¹, Anna M. Trzeciak²

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
e-mail waleed.alsalahi@chem.uni.wroc.pl

²anna.trzeciak@chem.uni.wroc.pl

Reakcje prowadzone bez udziału rozpuszczalnika należą do najważniejszych procesów zgodnych z zasadami zielonej chemii. Reakcje hydroformylacji prowadzone bez udziału rozpuszczalnika były dotąd rzadko stosowane, stąd nasze zainteresowanie tym problemem.

Reakcja hydroformylacji polega na tworzeniu aldehydów z olefin przy udziale tlenku węgla i wodoru w obecności katalizatora i stanowi jeden z najważniejszych procesów realizowanych w przemyśle w układzie homogenicznym[1,2].



Wykazano, że podczas hydroformylowania 1-heksenu katalizowanego przez kompleks $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ w obecności trifenylofosfiny, bez udziału rozpuszczalnika, w $T=80^\circ\text{C}$ i $P=10$ baru zyskuje się wysoką konwersję i selektywność reakcji. Podobne wyniki otrzymano również w reakcji hydroformylowania 1-oktenu i styrenu w tych samych warunkach. Stwierdzono, że w procesie recyklingu katalizator rodowy nie traci aktywności katalitycznej. Wykazano, że reakcja bez rozpuszczalnika zachodzi z dużą szybkością dzięki dużemu stężeniu reagentów.

Literatura:

1. L. Monnereau, D.Sémeril, D. Matt, Eur. J. Org. Chem. (2010) 3068–3073.
2. P.J. Walsh, H. Li, C. A. de Parrodi, Chem. Rev. **107** (2007) 2503-2545.

P-2

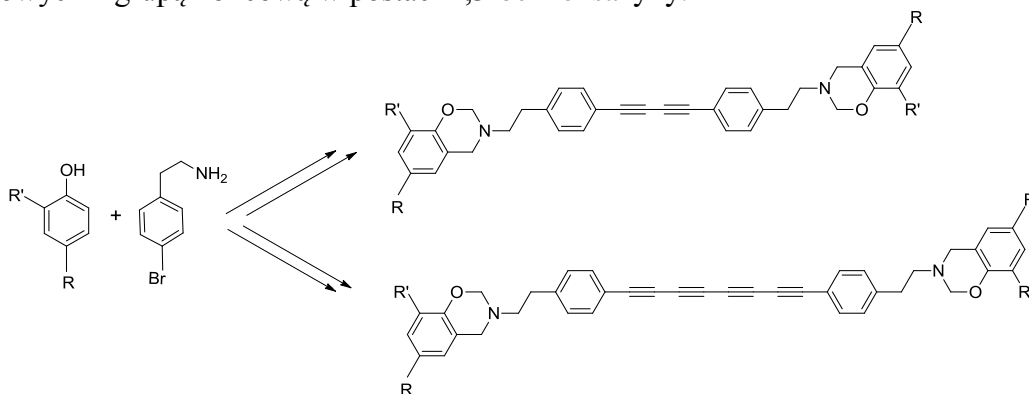
KOMPLEKSY PALLADU JAKO KATALIZATORY W REAKCJACH OTRZYMYWANIA ACETYLENOWYCH POCHODNYCH BENZOKSAZYN

Agata Arendt, Nurbey Gulia, Sławomir Szafert

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
agata.arendt@chem.uni.wroc.pl

Prezentowana praca przedstawia syntezę i charakterystykę acetylenowych pochodnych benzoksazyn. Związki te mogą być wykorzystane do otrzymywania materiałów funkcjonalnych o doskonałych właściwościach. Polibenzoksazyny uzyskane w wyniku termicznej lub katalitycznej polimeryzacji charakteryzują się wysoką odpornością termiczną, niską absorpcją wody oraz niską kurczliwością podczas polimeryzacji [1, 2]. Wprowadzenie fragmentu acetylenowego do cząsteczki 1,3-benzoksazyny daje szansę na otrzymanie w procesie polimeryzacji materiału o unikalnych właściwościach takich jak nieliniowe właściwości optyczne czy przewodnictwo elektryczne [3].

W pierwszym etapie syntezy otrzymano 1,3-benzoksazyny w wyniku reakcji odpowiedniego fenolu z 4-bromofenetyloaminą. Wprowadzenie elementu acetylenowego do cząsteczki 1,3-benzoksazyny wymagało zoptymalizowania warunków reakcji Sonogashiry. W tym celu przetestowano szereg różnych układów katalitycznych. Najlepsze wyniki uzyskano dla kompleksu $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ w trietyloaminie (bez kokatalizatora miedziowego). W kolejnych etapach łańcuch węglowy był sukcesywnie przedłużany w reakcjach sprzężenia Cadiot-Chodkiewicza czy Eglintona. W konsekwencji otrzymano serię związków poliynowych z grupą końcową w postaci 1,3-benzoksazyny.



Literatura:

1. S.-A. Garea, H. Iovu, A. Nicolescu, C. Deleanu, *Polymer Testing*, **26** (2007) 162–171.
2. Y. Yagci, K. Kiskan, N. N. Ghosh, *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47** (2009) 5565–5576.
3. T. J. Taylor, F. P. Gabbai, *Organometallics*, **25** (2006) 2143–2147.

P-3

PALLADOWE KATALIZATORY POLIMEROWE W REAKCJI SUZUKI-MIYAURA

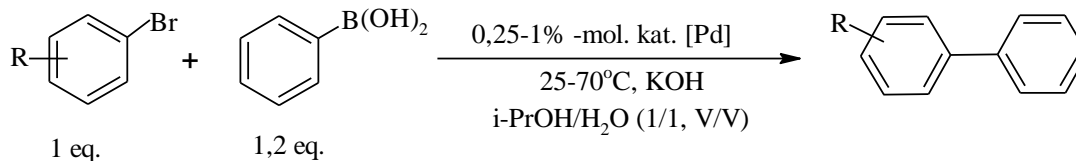
Karol Bester, Agnieszka Bukowska, Wiktor Bukowski, Sylwia Flaga*

Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej, al. Powstańców W-wy 6, 35-959 Rzeszów

*sflaga@prz.edu.pl

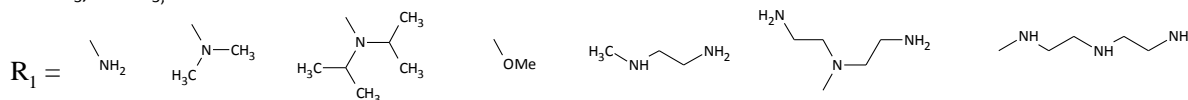
Katalizowane palladem reakcje, prowadzące do selektywnego tworzenia nowych wiązań pomiędzy atomami węgla mają duże znaczenie w nowoczesnej syntezie organicznej. Wśród nich ważne miejsce zajmuje reakcja Suzuki-Miyaura, polegająca na sprzęganiu halogenków arylowych lub winylowych ze związkami boroorganicznym [1]. Reakcja ta jest szczególnie użyteczna w syntezie związków zawierających niesymetrycznie podstawione ugrupowania biarylowe. Dzięki czemu znalazła zastosowanie w wielu syntezach związków biologicznie aktywnych, tj. leków (np. sartanów) czy środków ochrony roślin (np. Boscalid[®]) [2]. Główną wadą reakcji Suzuki-Miyaura jest konieczność stosowania, jako katalizatora, kosztownego i zarazem toksycznego palladu. Ograniczenie to pociąga za sobą konieczność oddzielania palladu od produktów reakcji i jego ewentualny odzysk. Jednym z rozwiązań tego problemu jest immobilizacja palladu na funkcjonalizowanych nośnikach, np. węgla aktywnym, krzemionce, tlenkach metali czy polimerach [3]. Otrzymane w ten sposób heterogenizowane katalizatory palladowe umożliwiają nie tylko otrzymywanie produktów reakcji o wyższym stopniu czystości, ale także dzięki możliwości łatwego odzysku, stwarzając możliwość ich wielokrotnego użycia.

W ramach niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem nowych heterogenicznych katalizatorów palladowych w reakcji Suzuki-Miyaura, otrzymanych na bazie amino-funkcjonalizowanych żywic metakrylanowo-styrenowych. Zastosowane w pracy nośniki zawierały w swojej strukturze różne alifatyczne funkcje aminowe zdolne do koordynowania jonów palladu(II), stanowiących prekursor katalizatora palladowego. Zakres prac obejmował testy katalityczne w/w układów w modelowych reakcjach sprzęgania pomiędzy *p*-bromoarenami a kwasem fenyloboronowym, uwzględniając badania wpływu struktury katalizatora, stężenia oraz temperatury na przebieg reakcji, jak również możliwość użycia katalizatora w kolejnych cyklach reakcyjnych.

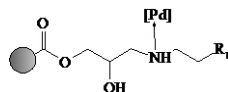


Gdzie:

R = -CH₃, -OCH₃, -H



Kat. Pd =



1. N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth Commun*, **11** (1981) 513–519. 2. C. Torborg, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.*, **351** (2009) 3027–3043. 3. A. Fihri, M. Bouhrara, B. Nekoueishahraki, J.M. Basset, V. Polshettiwar, *Chem. Soc. Rev.*, **40** (2011) 5181–5209.

P-4

OPTIMALIZACJA PROMOCJI POTASEM NOŚNIKOWEGO KATALIZATORA $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$

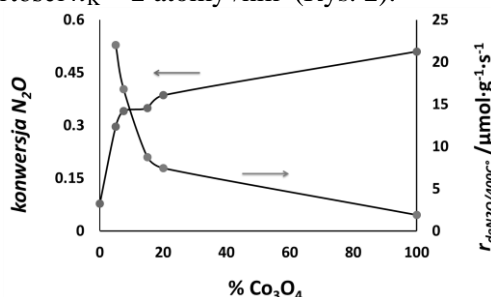
Sylwia Gudyka, Gabriela Maniak, Andrzej Kotarba

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków,
sylwiagudyka@gmail.com*

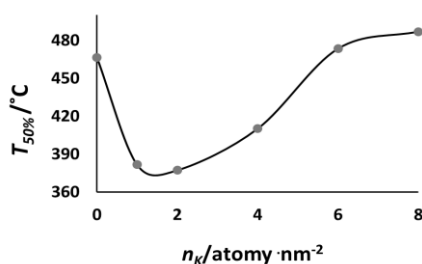
Podtlenek azotu to jeden z trzech najgroźniejszych gazów cieplarnianych, który mimo znacznie mniejszej zawartości w atmosferze w porównaniu do CO_2 i CH_4 , wykazuje bardzo wysoką szkodliwość. Jako jedno z głównych źródeł emisji N_2O do atmosfery uznano zakłady azotowe[1]. Istnieje możliwość znacznego ograniczenia emisji z tego źródła, m.in. poprzez niskotemperaturowy rozkład N_2O . Wiele układów katalitycznych, głównie opartych na tlenkach metali przejściowych, zostało zbadanych pod kątem tej reakcji. Za jeden z najbardziej aktywnych uznano katalizator na bazie spinelu kobaltowego, który ze względu na wysoką cenę kobaltu, osadzono na nośniku CeO_2 . Dodatkowo zaobserwowano możliwość stymulowania aktywności katalitycznej poprzez dotację powierzchni katalizatora potasem. Aby uzyskać najwyższą aktywność w reakcji rozkładu N_2O w przeliczeniu na masę fazy aktywnej, dokonano optymalizacji zarówno jej zawartości, jak i stężenia powierzchniowego potasu.

Przygotowano serię katalizatorów nośnikowych o zmiennej zawartości Co_3O_4 z zakresu 0-20% (wag.). Nośnik CeO_2 otrzymano przez termiczny rozkład $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1h/500°C), zaś układy $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ na drodze impregnacji nośnika roztworem $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o odpowiednim stężeniu, poddając je kolejno suszeniu (100°C/2h) i kalcynacji (4h/400°C). W celu dotacji potasem zaimpregnowano wybrany układ roztworami K_2CO_3 o różnych stężeniach. Skład chemiczny i fazowy oraz morfologię otrzymanych próbek weryfikowano odpowiednio przy zastosowaniu XRF, XRD, oraz BET. Pomiary aktywności katalitycznej w reakcji deN_2O prowadzono w trybie TPSR ($V = 30 \text{ ml/min}$, He, 5% $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$, $m = 0,3 \text{ g}$, frakcja 0.2-0.3 mm).

Stwierdzono, że układy nośnikowe o zawartości fazy aktywnej w przedziale 10-20% zapewniają aktywność na poziomie zbliżonym do aktywności czystego spinelu. Mimo, iż konwersja w 400°C dla układu 5% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ jest o 10% niższa w porównaniu do czystego Co_3O_4 , to szybkość reakcji wyrażona na masę fazy aktywnej osiąga zdecydowanie wyższą wartość (Rys. 1). Wskazuje to na zwiększenie efektywności Co_3O_4 w reakcji deN_2O w wyniku dyspersji na nośniku. Natomiast zależność aktywności od stężenia potasu ma charakter niemonotoniczny i osiąga maksimum (najniższa $T_{50\%}$) dla wartości $n_K = 2 \text{ atomy}/\text{nm}^2$ (Rys. 2).



Rys. 1. Konwersja oraz szybkość reakcji deN_2O w 400°C jako funkcja zawartości Co_3O_4 .



Rys. 2. Temperatura 50% konwersji jako funkcja stężenia potasu na powierzchni układu 10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}$.

Literatura:

1. J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn, *Formation and control of N_2O in nitric acid production: Where do we stand today?*, Appl.Catal. B **44** (2003) 117.
2. G. Maniak, P. Stelmachowski, V. Rico-Pérez, A. Bueno-López, A. Kotarba, Z. Sojka, *Rationales for the selection of the best precursor for potassium doping of cobalt spinel based deN_2O catalyst*, Appl.Catal. B **302** (2012) 136.

P-5

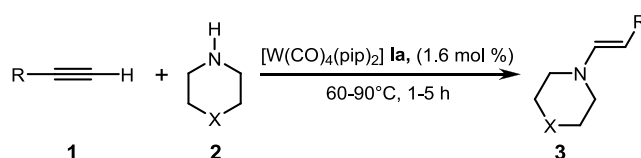
REAKCJE ALKINÓW TERMINALNYCH Z AMINAMI W OBECNOŚCI KOMPLEKSU *cis*-[W(CO)₄(pip)₂]

Paulina Kocięcka¹, Teresa Szymańska-Buzar¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
e-mail: paulina.kocięcka@chem.uni.wroc.pl

Alkiny są szeroko dostępnymi odczynnikami do katalitycznej addycji wiązania N-H aminy do potrójnego wiązania alkinu RC≡CH, co ma duże znaczenie w syntezie enaminy. Proces ten jest w szczególności katalizowany przez kompleksy metali, takich jak: Au, Ag, Rh, Ru, Pd, Pt i lantanowce [1-3]. Jednak selektywność i/lub wydajność reakcji jest niezadowolająca. Stąd pożądane jest opracowanie katalizatora dla tego procesu, który będzie wysoce skuteczny, regio- i stereoselektywny, ale i tańszy i łatwiej dostępny w porównaniu do znanych już katalizatorów. Karbonylowe kompleksy wolframu(0) i molibdenu(0) są dobrze znanymi katalizatorami nukleofilowej addycji wiązania O-H alkoholu do potrójnego wiązania C≡C alkinu oraz cyklizacji alkinoli [4]. Jednak kompleksy te nie były stosowane jako katalizatory procesu hydroaminowania.

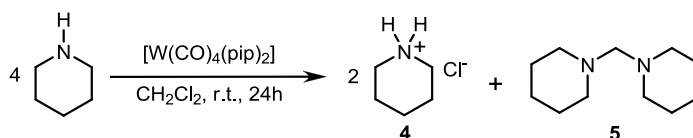
Łatwo dostępny i stosunkowo tani kompleks wolframu(0), *cis*-[W(CO)₄(pip)₂] okazał się efektywnym, regio- i stereoselektywnym katalizatorem *E*-enamin w stosunkowo łagodnych warunkach.



R = Ph **1a**, C₆H₄-4-Me **1b**, C₆H₄-4-F **1c**, *n*-C₄H₉ **1d**, CH₂OMe **1e**,
CH₂OH **1f**, CH(OH)Me **1g**, CH₂CH₂OH **1h**, C(OH)Me₂ **1i**
X = CH₂ **2a**, - **2b**, O **2c**, NMe **2d**, NH **2e**, CHMe **2f**, CH₂-3-Me **2g**

Schemat 1.

Reakcje alkinów terminalnych (**1**) i amin drugorzędowych (**2**) inicjowane *cis*-[W(CO)₄(pip)₂] były prowadzone bez rozpuszczalnika, w zakresie temperatur 60-90°C, maksymalnie w ciągu 5 godz. dając z wysoką wydajnością (≤99%) *trans*-enaminy (**3**) (Schemat 1). Prowadzenie reakcji w dichlorometanie powoduje utworzenie dodatkowych produktów, kationu piperydyniowego (**4**) i dipiperydylometanu (**5**) (Schemat 2). Produkt **5** reaguje z W(CO)₆ dając kompleks w którym dipiperydylometan koordynuje do wolframu jako ligand dwukleszczowy [5].



Schemat 2.

Literatura:

- Hannedouche, J.; Schulz, E, *Chem. Eur. J.*, **19** (2013) 4972.
- Müller, T. E.; Hultsch, K. C, E.N, *Chem. Rev.*, **108** (2008) 3795.
- Severin, R.; Doye, S. *Chem. Soc. Rev.*, **36** (2007) 1407.
- Alonso F., Beletskaya I. P., Yus M., *Chem. Rev.*, **104** (2004) 3079
- Kocięcka P., Kochel A., Szymańska-Buzar T., *Inorg. Chem. Commun.*, **45C** (2014) 105.

P-6

REAKCJA ARYLOWANIA OLEFIN KATALIZOWANA ANIONOWYMI KOMPLEKSAMI PALLADU(II)

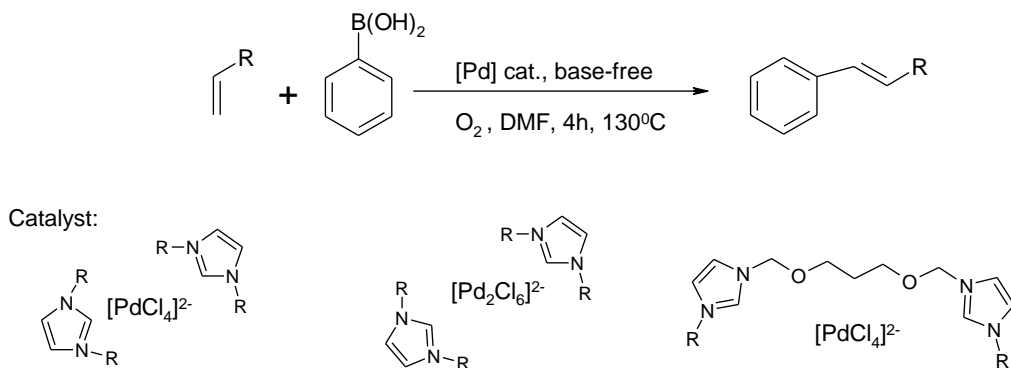
Ewelina Silarska^{1*}, Anna M. Trzeciak¹

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

*ewelina.silarska@chem.uni.wroc.pl

Funkcjonalizowane olefiny zawierające grupy aryłowe są motywem strukturalnym obecnym zarówno w produktach naturalnych, farmaceutycznych, kosmetycznych, jak i innych materiałach organicznych [1,2]. Reakcja sprzęgania typu C-C z udziałem kwasu fenyloborowego lub jego pochodnych i odpowiedniej olefiny (tzw. reakcja typu-Hecka) stanowi interesującą, a dotychczas mało poznaną metodę ich syntezy. Wybór związków organoborowych związany jest z ich niską toksycznością oraz ceną, a także wysoką stabilnością. Wyeliminowanie ze środowiska reakcji halogenku aryłowego, a tym samym halogenowodoru, powstającego jako produkt uboczny stanowi dobrą alternatywę dla dotychczas stosowanej reakcji Hecka.

W tej pracy przedstawiono skuteczny sposób syntezy aryłowanych olefin w atmosferze tlenu cząsteczkowego katalizowanej kompleksami palladu(II) typu $[\text{IL}]_2[\text{PdCl}_4]$ i $[\text{IL}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ [3,4]. Jest to jedyny przykład na wykorzystanie tych kompleksów w reakcji aryłowania olefin.



Opracowany układ katalityczny toleruje obecność różnych grup funkcyjnych (np. Br, NO₂, CH₃O) oraz szeroki zakres olefin: od akrylanów po mniej aktywne alkeny. Dodatkowo, aryłacja olefin biegnie w łagodnych warunkach, przy zastosowaniu minimalnej ilości reagentów, w tym tlenu atmosferycznego jako reutleniaacza. Brak zasady w badanym układzie zapewnia wysoką selektywność reakcji. Badania poreakcyjne wykazały obecność związków palladu(II) jako aktywnej formy katalizatora.

Literatura:

1. X.Mi, M. Huang, H. Gou, Y. Wu, Tetrahedron, **69** (2013) 5123
2. J. Tsuji, Palladium reagents and catalysts, Wiley, New York, 2004
3. E. Silarska, A.M. Trzeciak, A. Skrzypczak, J. Pernak, Applied Catalysis A, **466** (2013) 21

Badania prowadzone w ramach realizacji projektu „Rozwój potencjału i oferty edukacyjnej Uniwersytetu Wrocławskiego szansą zwiększenia konkurencyjności Uczelni”. Projekt został częściowo sfinansowany ze środków NCN (grant nr 2012/05/B/ST5/00265) oraz w ramach realizacji grantu wewnętrznego z dotacji celowej MNiSW (1239/M/WCH/13).

P-7

HYDROKSYLOWE CIECZE JONOWE JAKO KO-KATALIZATORY W REAKCJI HECKA SPRZĘGANIA BROMOBENZENU Z AKRYLANEM BUTYLU

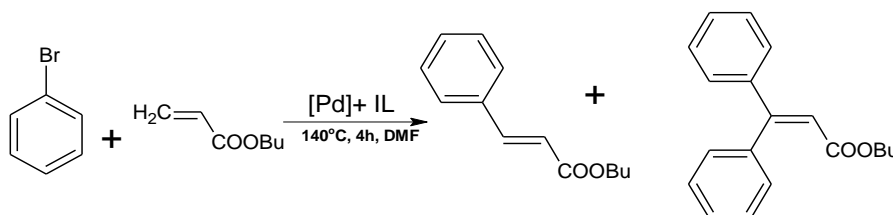
Stanisława Tarnowicz¹, Anna Trzeciak²

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
stanislaw.a.tarnowicz@chem.uni.wroc.pl

² anna.trzeciak@chem.uni.wroc.pl

Reakcja Hecka jest jedną z reakcji sprzęgania węgiel-węgiel, której produkty, arylowane olefiny, znajdują zastosowanie w syntezie produktów farmaceutycznych, środków ochrony roślin lub w innych dziedzinach syntezy organicznej [1]. W ostatnich latach ukazało się dużo prac dotyczących reakcji Hecka co pokazuje, że temat jest ważny i interesujące jest prowadzenie badań w tej dziedzinie.

Wybrana do badań reakcja Hecka dotyczyła sprzęgania bromobenzenu z akrylanem butylu. Oczekiwano, że wprowadzenie do układu cieczy jonowej przyczyni się do zwiększenia wydajności produktu monoarylowanego, podobnie jak w pracy [2], gdzie opisano pozytywny wpływ soli [Bu₄N]Br na selektywność reakcji.



Rys. 1 Badana reakcja Hecka

Do badań wybrano dwa katalizatory palladowe: Pd(OAc)₂ i PhCl₂(PhCN)₂. Lepsze wyniki otrzymano dla PhCl₂(PhCN)₂. Przebadano wpływ trzech cieczy jonowych zawierających anion hydroksylowy: [glymim]OH, [DBU-Bu]OH i [hmim]OH. Reakcja prowadzona była w 140°C przez 4 godz. z użyciem NaHCO₃ jako zasady i DMF jako rozpuszczalnika. Otrzymano selektywnie produkt monoarylowy-cynamonian butylu. Wprowadzenie do układu hydroksylowych cieczy jonowych znacząco podniosło wydajność reakcji (do 38,1%) w porównaniu do reakcji z samym katalizatorem Pd (8,6%). Wśród cieczy jonowych najlepsza okazała się sól [glymim]OH (wodorotlenek 1-(2,3-dihydroksypropylo)-3-metyloimidazoliowy), z którą otrzymano 29-38,1% produktu.

Zbadano wpływ anionu cieczy jonowej na selektywność reakcji. W tym celu porównano użycie dwóch cieczy jonowych różniących się anionem [glymim]OH i [glymim]N(CN)₂. Otrzymane wydajności są porównywalne. Stwierdzono, że rodzaj anionu nie wpływa na selektywność badanej reakcji.

Literatura:

1. Armin de Meijere, S. Bräse, *J. Organomet. Chem. Rev.* **576** (1999) 88–110.
2. I. Pryjomka-Ray, A.M. Trzeciak, J.J. Ziółkowski, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **257** (2006) 3–8.

P-8

WPŁYW CIECZY JONOWYCH NA ARYLACJĘ CYKLOHEKSENU, KATALIZOWANĄ Pd(OAc)₂ W OBECNOŚCI Al₂O₃

Anna Wirwis¹, Anna M. Trzeciak²

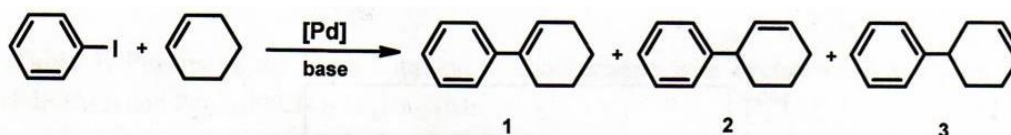
¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,

anna.wirwis@chem.uni.wroc.pl

² anna.trzeciak@chem.uni.wroc.pl

Reakcja Hecka jest prawdopodobnie jedną z najlepiej poznanych reakcji spośród wszystkich procesów tworzenia wiązań C-C. Zachodzi ona w obecności katalizatorów palladowych [1] i umożliwia otrzymanie produktów mających zastosowanie w przemyśle [2]. Opublikowano wiele prac, w których przedstawiono modyfikacje reakcji Hecka przez wprowadzenie cieczy jonowych [3] lub tlenków nieorganicznych [4].

Praca [5], w której pokazano, że obecność tlenków nieorganicznych wpływa na wzrost selektywności reakcji stała się punktem wyjścia do kolejnych badań. Postanowiono zbadać homo- i heterogeniczny wariant reakcji używając jodobenzen i cykloheksen jako substraty.



Rys.1 Reakcja aryłacji cykloheksenu z jodobenzenem [5].

Pokazano wyniki otrzymane przy zastosowaniu cieczy jonowych: [DDA][C₃H₅O₃] i dwóch enancjomerów [BMmorf][C₈H₇O₃]. Reakcję prowadzono w 100°C przez 4h z użyciem takich prekursorów jak: Pd(OAc)₂ i PdCl₂(PhCN)₂. Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że wybrane ciecze jonowe wpływają na aktywność katalityczną obu prekursorów palladowych. W większości przypadków lepsze rezultaty uzyskano dla PdCl₂(PhCN)₂ a w obecności (S)-[BMmorf][C₈H₇O₃] układ okazał się najefektywniejszy. Modyfikacja układu polegająca na zmianie formy katalizatora na Pd/Al₂O₃ doprowadziła do uzyskania zaskakujących wyników reakcji. Główny produkt reakcji – 3 otrzymano w ilościach wyższych o około 30% niż w przypadku układu gdzie wprowadzono sam Pd(OAc)₂. Przy zastosowaniu katalizatora heterogenicznego układ działał najlepiej w obecności [DDA][C₃H₅O₃].

Literatura:

1. A.M. Trzeciak; J.J.Ziółkowski *Coord.Chem.Rev.* **249** (2005) 2308.
2. G. Bret; S.J. Harling; K. Herbal; N. Langlade; M. Loft; A.Negus; M. Sangane; S. Shanahan; J.B. Strachan; P.G Turner; M.P. Whiting *Org.Process.Res.Dev.* **15** (2011) 112.
3. J. Durand; E. Teuma; M. Gomez; C.R. Chimie **10** (2007) 152.
4. V. Polshettiwarand; A. Molnar *Tetrahedron* **63** (2007) 6949.
5. E. Mieczyska; A.M.Trzeciak *Molecules* **15** (2010) 2166.

P-9

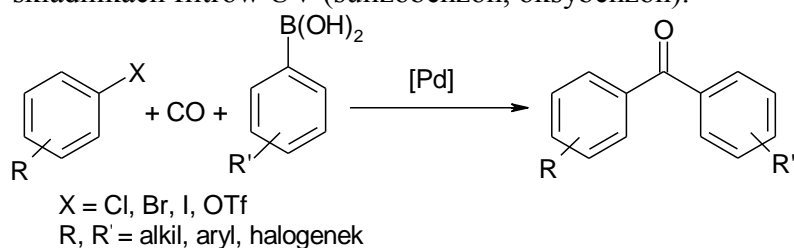
KARBONYLUJĄCE SPRZĘGANIE TYPU SUZUKI KATALIZOWANE ZWIĄZKAMI KOMPLEKSOWYMI PALLADU Z LIGANDAMI WODOROSPIROFOSFORANOWYMI

Przemysław Wójcik^{1*}, Anna M. Trzeciak¹

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

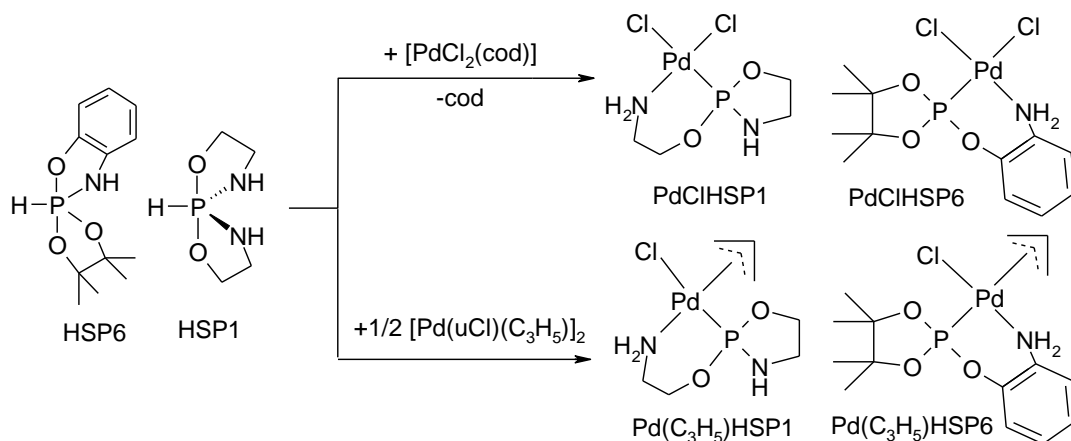
* przemyslaw.wojcik@chem.uni.wroc.pl

W ciągu ostatniej dekady reakcje karbonylującego sprzęgania halogenków arylowych ze związkami boroorganicznymi budzą coraz większe zainteresowanie (schemat 1). Różnorodność katalizatorów palladowych przy wykorzystaniu niedrogiego surowca, jakim jest tlenek węgla, umożliwia syntezę biarylowych ketonów, których motywy strukturalne występują w naturalnych produktach (papaweraldyna, kotoina), w niesteroidowych lekach przeciwzapalnych (suprofen, ketoprofen) oraz w składnikach filtrów UV (sulizobenzon, oksybenzon).



Schemat 1. Ogólna reakcja karbonylującego sprzęgania typu Suzuki

Dotychczas nie sprawdzono aktywności katalitycznej kompleksów palladowych z ligandami wodorospirofosforanowymi w reakcjach karbonylującego sprzęgania. W tej pracy zsyntezowano cztery palladowe katalizatory, które otrzymano w reakcji ligandów wodorospirofosforanowych $\text{HP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2$ oraz $\text{HP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH})(\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O})$ z kompleksami $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ i $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ (schemat 2). Ich aktywność katalityczną zbadano w reakcji karbonylującego sprzęgania typu Suzuki pomiędzy 4-jodoanizolem, a kwasem fenylborowym. Optymalizacja warunków reakcji pozwoliła uzyskać w czasie 2h w temperaturze $100\text{ }^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem jednej atmosfery CO wysoką wydajności 4-metoksybenzofenonu (96%).



Schemat 2. Syntezy katalizatorów palladowych z ligandami wodorospirofosforanowymi

P-10

KOMPLEKSY AMINOFENOLANOWE CYNKU W POLIMERYZACJI ROP CYKLICZNYCH ESTRÓW

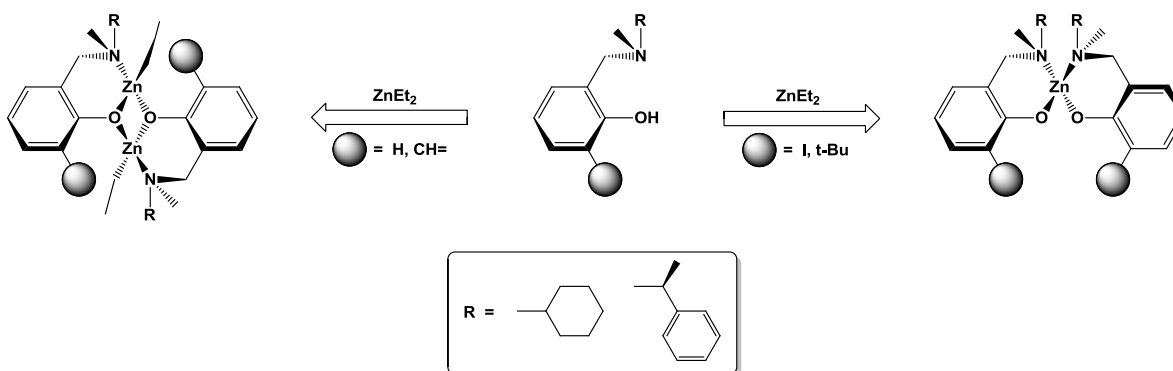
Dawid Jędrzkiewicz, Jolanta Ejfler

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
e-mail: dawid.jedrzkiewicz@chem.uni.wroc.pl

Biodegradowalne polimery otrzymywane w procesie żyjącej polimeryzacji z otwarciem pierścienia ROP cyklicznych estrów są intensywnie badane zarówno w aspekcie badań podstawowych jak również aplikacji przemysłowych. Proces polimeryzacji może być realizowany z zastosowaniem enzymów, związków organicznych, kompleksów metali, jednak najbardziej aktywne są inicjatory typu „single-site” o budowie L-M-OR. Zbadano szereg związków tego typu jednak w kontekście aplikacji tych polimerów w medycynie i farmacji najbardziej interesujące są kompleksy magnezu, cynku i wapnia. [1]

Heteroleptyczne kompleksy L-M-OR z tymi metalami są kinetycznie labilne co w wielu przypadkach dyskwalifikuje zastosowanie ich jako katalizatorów/inicjatorów polimeryzacji ROP cyklicznych estrów. Kluczowe są odpowiednio zaprojektowane ligandy stabilizujące lub zastosowanie układów zawierających kompleksy homoleptyczne z zewnętrzną grupą końcową w postaci alkoholu (L_2M/ROH).

Cynkowe kompleksy aminofenolanowe stanowią atrakcyjną grupę inicjatorów polimeryzacji ROP [2]. Budowa liganda ma istotny wpływ na strukturę powstającego kompleksu, w zależności od warunków reakcji i modyfikacji liganda otrzymano szereg kompleksów homo/heteroleptycznych. Polimeryzacja *L*-laktydu (*L*-LA) dla układów katalitycznych: L_2Zn/ROH oraz $LZnEt/ROH$ przebiega według dwóch różnych mechanizmów, które determinują właściwości produktów końcowych: polimerów, oligomerów oraz estrów.



Literatura:

1. M. Bouyahyi, R. Duchateau, *Macromolecules*, **47** (2014) 517-524.
2. J. Wojtaszak, K. Mierzwicki, S. Szafert, N. Gulia, J. Ejfler, *Dalton Trans.*, **43** (2014) 2424-2436.

**CHEMIA KOORDYNACYJNA
I CHEMIA METALI GRUP GŁÓWNYCH**

P-11

BADANIA STRUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE ANALOGÓW KOMPLEKSÓW SKORPIONOWYCH OTRZYMANÝCH Z METALICZNEGO KOBALTU

A. Adach¹, M. Daszkiewicz²

¹*Institut Chemii, Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce*

²*Institut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk
ul. Okólna 2 50-422 Wrocław*

Powszechnie wiadomo, że kobalt jest interesującym mikroelementem pełniącym w organizmie wiele ważnych funkcji metabolicznych. Jednocześnie, kobalt obok chromu jest podstawowym składnikiem implantów stomatologicznych i chirurgicznych. Z doniesień literaturowych wynika, że metale te w określonych warunkach mogą wchodzić w reakcje redoks, stanowiąc zagrożenie toksyczne dla organizmu.

Przedmiotem badań niniejszej pracy było zbadanie i wyizolowanie stałych produktów oddziaływania metalicznego kobaltu z takim ligandem jak 1-hydroksy-3,5-dimetylopirazol, w obecności soli amonowych.

Z dotychczas przebadanych układów, zawierających jako substrat kobalt na zerowym stopniu utlenienia, zsyntezowano oraz wyizolowano w postaci monokryształów dwa połączenia koordynacyjne: $[\text{Co}(\text{NCS})_2\text{L}^1]$ (**1**) oraz $[\text{Co}(\text{NCS})_2\text{L}^2]\text{DMF}$ (**2**), zawierające w swoim składzie dwa rodzaje otrzymanych *in situ* organicznych ligandów L^1 oraz L^2 , będących analogami ligandów skorpionowych. Stwierdzono, że w wyniku reakcji jakie zaszły w badanych układach metaliczny kobalt uległ utlenieniu, przechodząc do roztworu w postaci jonów $\text{Co}(\text{II})$, które zostały skoordynowane przez II-rzędową aminę (L^1) oraz III-rzędową aminę (L^2) powstałe „*in situ*” z 1-hydroksy-3,5-dimetylopirazolu

Otrzymane połączenia koordynacyjne scharakteryzowano metodami X-ray, spektroskopowymi (IR, UV-VIS), przeprowadzono także badania magnetyczne i termiczne. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów określono skład i strukturę otrzymanych związków oraz preferowany przez jon centralny sposób koordynacji liganda. W analizowanych układach powstałe jony $\text{Co}(\text{II})$ wykazują liczbę koordynacyjną $\text{LK}=5$ oraz $\text{LK}=6$, tworząc kompleksy o strukturze bipyramidy trygonalnej (związek **1**) oraz pseudooktaedrycznej (związek **2**).

P-12

REAKCJE ZWIĄZKÓW ALKILOGLINOWYCH Z 6,7-DIHYDRO-5H-PIROLO[1,2-A]IMIDAZOL-7-OLEM

Dariusz Basiak, Wanda Ziemkowska

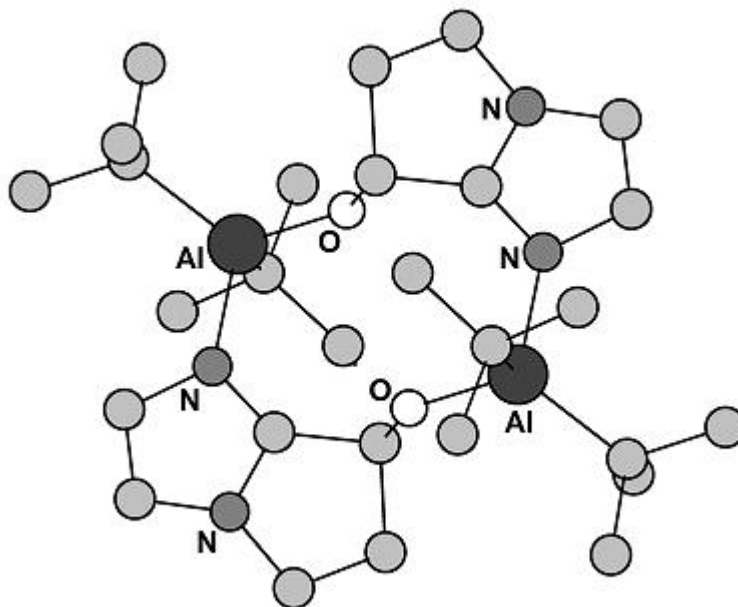
*Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa,
dbasiak@ch.pw.edu.pl*

Związki N-heterocykliczne posiadające reaktywne grupy funkcyjne są użyteczne jako ligandy ze względu na zdolność do tworzenia dodatkowych wiązań koordynacyjnych.

Badano reakcje pomiędzy związkami alkiloglinowymi i pochodną imidazolu - 6,7-dihydro-5H-pirol[1,2-a]imidazol-7-olem (**1**). Struktury otrzymanych produktów określano metodą spektroskopii NMR i dyfrakcji rentgenowskiej. W wyniku reakcji związku **1** z trietylo- i tri-tert-butyloglinem w stosunku 1:1 otrzymano mieszaniny dwóch produktów. Krystalizacja pozwoliła wyizolować produkty główne obu reakcji – związki **2** i **3**. Posiadają one analogiczne względem siebie struktury charakteryzujące się obecnością 10-członowego pierścienia $\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_4$. W przypadku reakcji związku **1** z trietyloglinem w stosunku 1:2 wyizolowano produkt **4** charakteryzujący się obecnością 4-członowego pierścienia Al_2O_2 oraz dwiema cząsteczkami trietyloglinu związanymi wiązaniem koordynacyjnym z ligandem.

Otrzymane pochodne związków alkiloglinowych przetestowano w roli inicjatorów polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu.

Poniżej przedstawiono przykładową strukturę związku **3** (produkt reakcji pomiędzy **1** a tri-tert-butyloglinem).

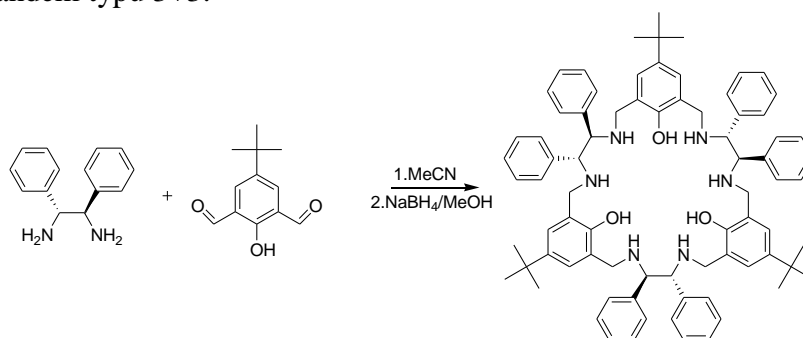


Rys. 1. Struktura związku **3** (dla przejrzystości pominięto atomy wodoru)

P-13

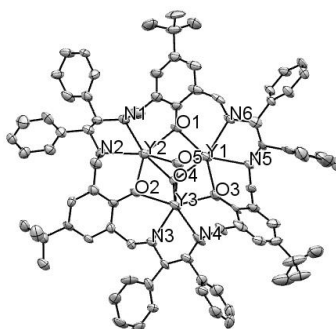
TRÓJRDZENIOWE KOMPLEKSY LANTANOWCÓW(III) Z CHIRALNYMI
LIGANDAMI MAKROCYKLICZNYMI TYPU 3+3**Tomasz Bereta, Jerzy Lisowski***Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

Ligandy makrocykliczne są ciekawym obiektem badań, ze względu na silne właściwości kompleksowania jonów metali, szczególnie jonów lantanowców spowodowane obecnością licznych atomów donorowych. Powstałe kompleksy często charakteryzują się bardzo interesującymi właściwościami chemicznymi jak i fizycznymi, takimi jak np. właściwości magnetyczne [1-3]. Kompleksy ligandów makrocyklicznych charakteryzują się dużą trwałością termodynamiczną i kinetyczną, spowodowaną występowaniem efektu makrocyklicznego. Syntezę tego typu ligandów można przeprowadzić używając metalu templatu lub stosując syntezę nietemplatową. Metoda syntezy nie wykorzystująca metalu matrycowego została użyta do otrzymania liganda wywodzącego się z R,R-1,2-difenyloetylenodiaminy oraz 4-tert-Butylo-2,6-diformylofenolu (rys.1). Prezentowane wyniki dotyczą syntezy oraz charakterystyki kompleksów metali bloku f z otrzymanym ligandem typu 3+3.



Rys. 1 Synteza liganda makrocyklicznego typu 3+3

Otrzymany ligand poddano reakcji z jonami lantanowców(III) oraz itrem(III). Kompleksy te wykrystalizowano oraz wyznaczono ich strukturę metodą rentgenografii strukturalnej. Poniżej przedstawiono otrzymany trójrdzeniowy kompleks itru(III) z ligandem makrocyklicznym typu 3+3 (rys. 2).



Rys. 2 Kompleks trójrdzeniowy itru z ligandem makrocyklicznym typu 3+3

Literatura:

1. Vigato P. A, Tamburini S.. *Coord Chem Rev.* **248** (2004) 1717.
2. Kobyłka M. J, Janczak J., Lis T., Kowalik-Jankowska T., Kłak J., Pietruszka M. M., Lisowski J., *Dalton Trans.*, **41** (2012) 1503.
3. Gao J. Zingaro A. *Org.Lett.*, **6** (2004) 14.

P-14

SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA NOWYCH BITOPOWYCH LIGANDÓW N,O-DONOROWYCH

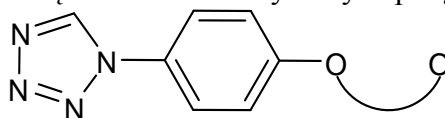
Monika Biernacka, Lucjan Jerzykiewicz, Marek Weselski

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

e-mail: monika.biernacka@chem.uni.wroc.pl

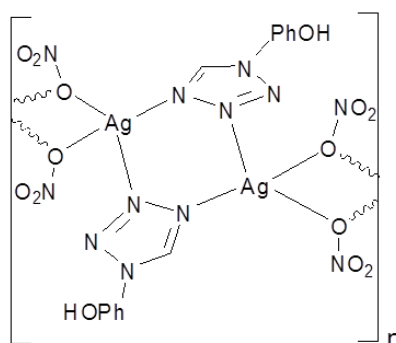
Otrzymywanie funkcjonalizowanych związków koordynacyjnych o określonych właściwościach fizykochemicznych należy do jednej z najszybciej rozwijających się domen nowoczesnej chemii koordynacyjnej. Ważnym elementem tych badań jest umiejętne dobranie ligandów stabilizujących struktury związków koordynacyjnych [1]. Z tych też powodów przy syntezie nowych kompleksów coraz częściej stosuje się wielofunkcyjne ligandy [2], które ze względu na obecność różnych atomów donorowych nie tylko umożliwiają połączenie różnych centrów metalicznych, ale w istotny sposób wpływają na strukturę otrzymanych połączeń koordynacyjnych [3]. Wśród ligandów wielofunkcyjnych niezmiernie interesujące są ligandy bitopowe, które zawierają w swojej budowie grupy donorowe rozdzielone przez „łącznik” przez co są zdolne do spinania różnych centrów metalicznych.

Do naszych badań zaprojektowano i zsyntezowano ligandy N,O-donorowe zawierające 1-podstawione tetrazole, które wykazują zdolność do tworzenia sieci koordynacyjnych jedno-, dwu- oraz trójwymiarowych. Wprowadzenie fenylu do cząsteczki liganda przekłada się na jego usztywnienie, co z kolei może wpłynąć na możliwość tworzenia się sztywnych sieci koordynacyjnych zawierających kanały oraz/lub wnęki. Funkcjonalizowane ligandy O-donorowe zawierające grupę eterową i hydroksylową sprzyjają stabilizacji jonów metali na różnych stopniach utlenienia oraz pozwalają na kontrolę rozmiarów otrzymanych połączeń koordynacyjnych.



Rys.1

W niniejszym komunikacie zaprezentowane zostaną wyniki prac nad syntezą nowej grupy ligandów bitopowych (Rys. 1) oraz polimerów koordynacyjnych stabilizowanych przez otrzymane ligandy N,O-donorowe (Rys. 2).



Rys.2

Literatura:

1. G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013), 9952–67.
2. T.-F. Liu, J. Lü, R. Cao, *CrystEngComm*, **12** (2010) 660.
3. S.-L. Huang, L. Zhang, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *CrystEngComm*, **15** (2013) 78.

P-15

EFEKTY CHIRALNE KOMPLEKSÓW LANTANOWCÓW Z LIGANDEM MAKROCYKLICZNYM

Aleksandra Gerus¹, Jerzy Lisowski², Katarzyna Ślepokura³

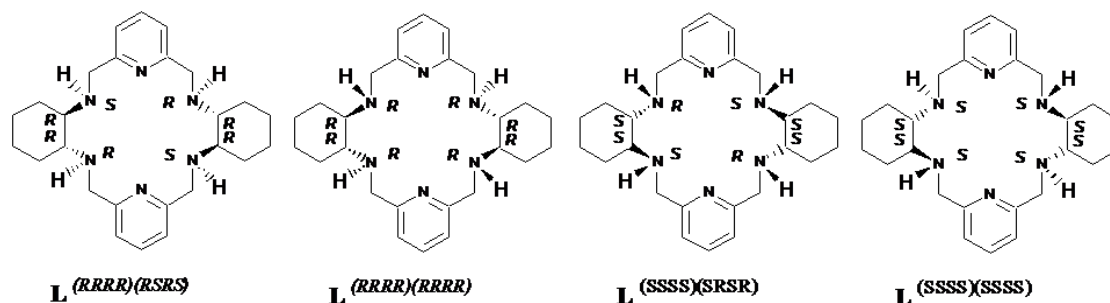
¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, aleksandra.gerus@chem.uni.wroc.pl

² Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, jerzy.lisowski@chem.uni.wroc.pl

³ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, katarzyna.slepokura@chem.uni.wroc.pl

Przebadane kompleksy lantanowców z chiralnym ligandem makrocyklicznym (rys. 1) wykazywały bardzo elastyczną strukturę i dawały bardzo ciekawe efekty, związane ze zmianą chiralności [1,2].

Chiralność tego liganda jest zdeterminowana konfiguracją stereogenicznego atomu węgla cykloheksanu. W przypadku tego typu heksaazamakrocykli istnieje jeszcze jedna forma izomeryzmu. Jest ona związana z położeniem wodorów grupy aminowej NH, a także z rodzajem skrętu helikalnego makrocykla. Tworząc kompleksy z chiralnym ligandem, konfiguracja stereogenicznego atomu węgla jest niezmienna, jednak konfiguracja dla aminowych atomów może być różna (rys. 1), a co się dodatkowo okazuje, może być także zmienna. Przeprowadzone wcześniej badania na kompleksach lantanowców (III) z ligandem wyjściowym pokazały, że w zależności od konfiguracji na czterech atomach azotu, ligand w kompleksie może występować w dwóch formach – ciaśniejszej, skręconej (atomy azotu o konfiguracji RSRS) oraz luźniejszej, otwartej (atomy azotu o konfiguracji RRRR). To w której formie występuje ligand w danym kompleksie zależy od środowiska, w którym znajduje się ten kompleks, oraz od rodzaju liganda aksjalnego [3-6].



Rys. 1 Stereomery chiralnego liganda makrocyklicznego.

Literatura:

1. A. Gerus, K. Ślepokura, J. Lisowski *Inorg. Chem.*, **52** (2013) 12450.
2. J. Gregoliński, K. Ślepokura, J. Lisowski *Inorg. Chem.*, **46** (2007) 7923.
3. J. Lisowski, J. L. Sessler, V. Lynch, T. D. Mody *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 2273.
4. J. Lisowski, P. Starynowicz *Inorg. Chem. Commun.*, **6** (2003) 593.
5. J. Lisowski, S. Ripoli, L. Di Bari *Inorg. Chem.*, **43** (2004) 1388.
6. J. Lisowski *Inorg. Chem.*, **50** (2011) 5567.

P-16

**CHARAKTERYSTYKA PRZEMYSŁOWEGO KATALIZATORA
DO ROZKŁADU PODTLENKU AZOTU**

**Anna Grodzka¹, Sylwia Gudyka¹, Gabriela Grzybek¹, Paweł Stelmachowski¹, Marek Inger²,
Marcin Wilk², Andrzej Kotarba¹, Zbigniew Sojka¹**

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Ingardena 3, 30-060 Kraków, grodzkaann@gmail.com

²Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A,
24-110 Puławy

Podtlenek azotu przyczynia się do efektu cieplarnianego oraz powiększania dziury ozonowej. Chociaż jego zawartość w stratosferze jest stosunkowo niewielka, N₂O jest jednym z najgroźniejszych gazów cieplarnianych, ze względu na jego długi czas życia w atmosferze (około 150 lat) [1]. N₂O emitowany jest zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych, w tym przemysł chemiczny. Jako główne źródła tego gazu należy wymienić instalacje kwasu adypinowego oraz kwasu azotowego. W przypadku pierwszego z nich dostępne są już komercyjne rozwiązania, pozwalające na redukcję emisji N₂O nawet o 90% [1]. Niestety nie można ich zastosować w przypadku produkcji kwasu azotowego ze względu na różny skład gazów odlotowych, dlatego konieczne jest opracowanie nowych rozwiązań - dedykowanych do instalacji HNO₃. Ciekawe perspektywy stwarza możliwość zastosowania katalizatora spinelowego, którego aktywność w rozkładzie N₂O można stymulować poprzez modyfikację strukturalną i powierzchniową.

W wyniku współpracy Zespołu Katalizy i Fizykochemii Ciała Stałego UJ oraz Instytutu Nawozów Sztucznych w Puławach(INS) został opracowany katalizator na bazie spinelu kobaltowego domieszkowany strukturalnie cynkiem oraz promowany powierzchniowo potasem. Układ ten poddano testom pilotowym w warunkach rzeczywistych w INS trwających ponad 2 miesiące. W ramach projektu przeprowadzono także charakterystykę fizykochemiczną katalizatora świeżego i zużytego w celu sprawdzenia stabilności (składu, struktury, morfologii i aktywności) w czasie. Do badań wykorzystywano takie metody jak: XRF, XRD, spektroskopia Ramana, NTA, BET, TPSR-deN₂O.

Przeprowadzone badania wykazały, że podczas długotrwałej pracy w warunkach przemysłowych, struktura i morfologia katalizatora nie ulegają znaczącym zmianom. Natomiast zaobserwowane nieznaczne zmiany w zawartości potasu na powierzchni katalizatora nie wpływają na aktywność katalityczną układu. Wartości parametrów kinetycznych reakcji ($T_{50\%}$, s_{400}) wyznaczone dla katalizatora zużytego pozostają w dobrej zgodności z wartościami dla katalizatora świeżego. Przeprowadzone badania wskazują na zatrucie powierzchni gazami tworzącymi się podczas rozkładu N₂O (O₂ i NO), aczkolwiek w wyniku wygrzewania w temperaturze procesu powierzchnia katalizatora ulega oczyszczeniu i dla kolejnych reakcji parametry te wracają do pierwotnych wartości.

Literatura

1. J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environmental*, **44** (2003) 117.

P-17

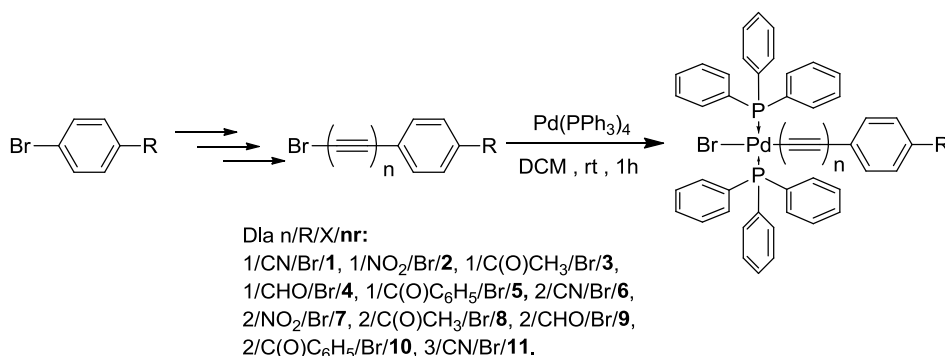
σ -POLIYNOWE KOMPLEKSY PALLADU(II): NOWE PODEJŚCIE SYNTETYCZNE Z WYKORZYSTANIEM 1-BROMOPOLIYNÓW

Nurbey Gulia, Bartłomiej Pigulski, Sławomir Szafert

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, e-mail: nurbey.gulia@chem.uni.wroc.pl

Poliynowe kompleksy metali przejściowych z powodu swoich niezwykłych właściwości i potencjału aplikacyjnego od lat cieszą się wśród badaczy olbrzymim zainteresowaniem.[1-3] Stosunkowo mało zbadaną grupą związków pozostają σ -poliynowe kompleksy palladu(II). Najnowsze badania dowodzą ich wysoką aktywność w reakcji „żyjącej” polimeryzacji izonityli, jako inicjatory stabilne na powietrzu.[4] W ramach prowadzonych badań otrzymano i scharakteryzowano rentgenostrukturalnie nowe σ -alkinylowe związki kompleksowe palladu na drodze reakcji utleniającej insercji 1-bromoalkinów z Pd(PPh₃)₄.

Synteżowano serię 1-bromopoliynów o łańcuchu C₄ i C₆ wychodząc z odpowiednich, komercyjnie dostępnych *para*-podstawionych bromoarenow. W oparciu o reakcję utleniającą insercji 1-bromoacetylenów ze związkami palladu(0) [5] otrzymano alkinylowe kompleksy palladu o łańcuchach C₂-C₆ (Schemat 1).



Schemat 1. Synteza σ -alkinylowych kompleksów palladu(II) z wykorzystaniem reakcji utleniającej insercji.

Za pomocą metody ³¹P NMR zbadano drogę rozkładu otrzymanych związków kompleksowych w roztworze. Otrzymano monokryształy dwóch związków o łańcuchu C₂ (**1**, **2**), dwóch C₄ (**7**, **8**) i jednego C₆ (**11**).

Badania prowadzone w ramach realizacji projektu „Rozwój potencjału i oferty edukacyjnej Uniwersytetu Wrocławskiego szansą zwiększenia konkurencyjności Uczelni”

Literatura:

1. S. Szafert, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.*, **103** (2003) 4175-4205.
2. V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, *Top. Curr. Chem.*, **257** (2005) 1-32.
3. K. A. Green, M. P. Cifuentes, M. Samoc, M. G. Humphrey, *Coord. Chem. Rev.*, **255** (2011) 2530-2541.
4. Y.-X. Xue, Y.-Y. Zhu, L.-M. Gao, X.-Y. He, N. Liu, W.-Y. Zhang, J. Yin, Y. Ding, H. Zhou, Z.-Q. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (2014), 4706-4713.
5. H.-F. Klein, B. Zettel, U. Florke, H.-J. Haupt, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 9-14.

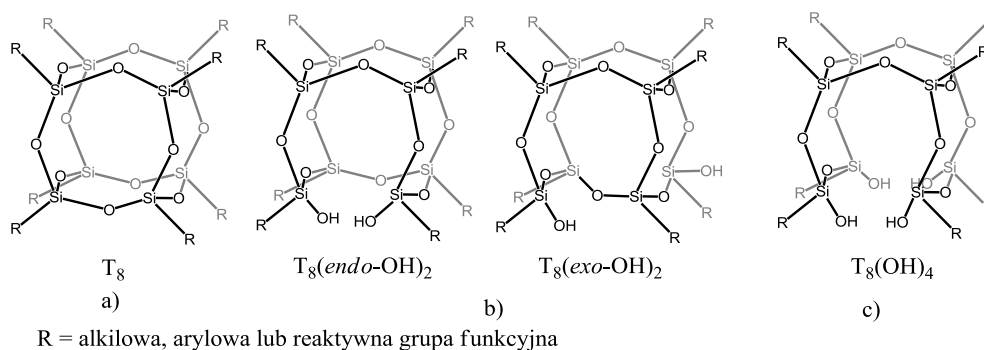
P-18

OKTAMERYCZNE SILSESKWIOKSANY – SYNTEZA I BADANIA REAKTYWNOŚCI

Mateusz Janeta, Łukasz John, Sławomir Szafert

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
mateusz.janeta@chem.uni.wroc.pl

Poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany (POSS) są krzemoorganicznymi związkami o ogólnym wzorze empirycznym $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$, gdzie R może być dowolną grupą funkcyjną, a $n = 8$ (Rys. 1). Ich unikalne właściwości związane są z nanometrycznym rozmiarem, który pozwala na uzyskanie określonych właściwości, nieobserwowanych w skali makro [1]. Silseskwioksany odznaczają się wysoką odpornością chemiczną oraz termiczną, co czyni je bardzo użytecznymi prekursorami stosowanymi do wytwarzania funkcjonalnych materiałów takich jak: materiały porowate [2], katalizatory [3], materiały superhydrofobowe [4] i inne. Nowoczesne materiały o unikalnych właściwościach (chemicznych, mechanicznych i fizycznych) przeznaczone do konkretnych zastosowań, oparte są na związkach o ściśle zdefiniowanej strukturze. Ze względu na swoje, bliskie molekularnym, rozmiary oraz silnie rozwiniętą powierzchnię właściwą, nanocząstki silseskwioksanów spełniają te warunki [5].



Rys. 1 Przykłady oktamerycznych silseskwioksanów.

Podczas sesji posterowej prezentowane będą otrzymane nowe pochodne silseskwioksanów oraz wyniki badań ich reaktywności. Przedstawione zostaną badania w ciele stałym (PXRD, TEM, IR) jak i w roztworze (^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR, MS). Otrzymane związki cechują się nanometrycznym rozmiarem oraz wysoką odpornością termiczną.

Badania zostały sfinansowane w ramach grantu dla młodych naukowców z dotacji celowej MNiSW.

Literatura:

1. I. M. D. Höhle, J. Kehrle, T. Helbich, Z. Yang, J. G. C. Veinot, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 4212.
2. A. Ferrer-Ugalde, E. J. Juárez-Pérez, F. Teixidor, C. Viñas, R. Núñez, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 17021.
3. R. Gramage-Doria, J. N. H. Reek, *Angew. Chemie Int. Ed.* **52** (2013) 13146–13148.
4. K. Golovin, Lee, D. H.; Mabry, J. M.; Tuteja, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **52** (2013) 13007.
5. F. J. Feher, K. D. Wyndham, D. Soulivong, F. J. Nguyen, *Chem. Soc., Dalt. Trans.* (1999) 1491

P-19

SYNTEZA, STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI NOWEGO POLIMERU KOORDYNACYJNEGO HEKSAMETYLENOTETRAMINY Z MRÓWCZANEM MIEDZI(II)

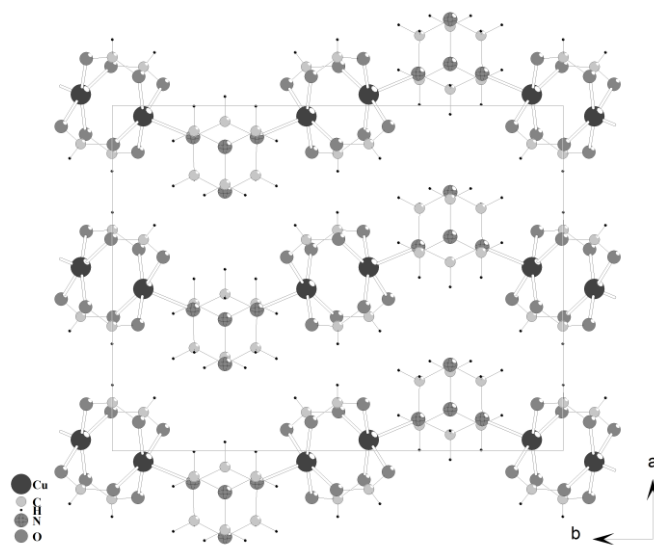
Tamara J. Lukianova, Adam Pietraszko, Vasyl Kinzhybalo

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław,

T.Lukianova@int.pan.wroc.pl

Heksametylenotetramina (HMTA) jest tetradentnym, neutralnym ligandem organicznym, często wykorzystywanym do otrzymywania polimerów koordynacyjnych o różnych topologiach [1].

Nowy polimer koordynacyjny mrówczanu miedzi(II) powstaje w wyniku reakcji na powietrzu wodnych roztworów HMTA i $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Produktem ubocznym syntezy jest podwójny siarczan miedziowo-amonowy (sól Tuttona). Otrzymany związek oskładzie $[\text{Cu}_2(\text{HCOO})_4](\text{HMTA})$ charakteryzuje się obecnością dwurdzeniowych klastrów $(\text{Cu}_2(\text{HCOO})_4)$ połączonych bidentnym HMTA w jednowymiarowe łańcuchy ułożone wzdłuż osi z (Rys. 1). Odległość $\text{Cu} \dots \text{Cu}$ w klastrze jest równa $2.6923(7) \text{ \AA}$ i mieści się w zakresie wartości znanych z literatury.



Rys. 1. Rzut upakowania w kryształach $[\text{Cu}(\text{HCOO})_2]_2(\text{HMTA})$.

Otrzymany związek uzupełnia serię znanych koordynacyjnych polimerów HMTA z karboksylanami miedzi(II) [2, 3]. Porównanie oraz wyniki badań fizykochemicznych dla otrzymanego polimeru koordynacyjnego zostaną przedstawione.

Literatura:

1. A. M. Kirillov, *Coord. Chem. Rev.*, **255** (2011) 1603-1622.
2. V. J. Pickardt, *Acta Cryst.*, **B37** (1981) 1753-1756.
3. B. Moulton et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 9224-9225

P-20

EWALUACJA METODY SYNTEZY BOROWODORKÓW

**P. Orłowski^{1*}, W. Wegner¹, A. Starobrat¹, M. Tyszkiewicz², D. Pancierz¹, K. J. Fijałkowski²,
P. J. Leszczyński², T. Jaroń^{2**}, W. Grochala¹**

¹ Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa,

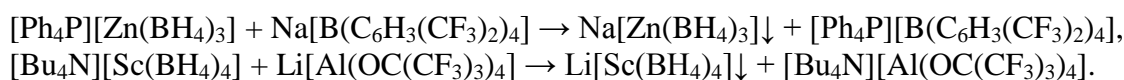
* e-mail: piotr.orlowski2@student.uw.edu.pl

² CeNT, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa, Poland,

** e-mail: tjaron@uw.edu.pl

Borowodorki metali są intensywnie badane od kilkunastu lat w kontekście chemicznego magazynowania wodoru do zasilania mobilnych ogniw paliwowych [1]. Obecnie stosowane metody syntezy nowych borowodorków obejmują głównie reakcje mechanochemiczne w ciele stałym [2,3]. Takie podejście, mimo tego, że pozwala na szybkie otrzymanie licznych nowych materiałów, posiada także znaczące wady, takie jak problemy ze zwiększeniem skali, czy też trudności w oczyszczeniu produktu, stanowiącego często jedynie ok. 50% wagowych mieszaniny poreakcyjnej.

Niedawno została przez nas opracowana metoda syntezy borowodorków podwójnych, $M^{(3)}_y[M^{(2)}(BH_4)_z]$, gdzie $M^{(3)}$ and $M^{(2)}$ są kationami metali [4-6]. Metoda ta nie posiada ograniczeń typowych dla procedur obecnie stosowanych i prowadzi do produktów pozbawionych zanieczyszczeń, oraz umożliwia otrzymanie borowodorków nieosiągalnych za pomocą reakcji mechanochemicznych. Prezentowana metoda syntezy jest oparta na reakcji podwójnej wymiany pomiędzy solą zawierającą słabo koordynujący anion i borowodorkiem zawierającym duży kation organiczny. Reakcja ta prowadzona jest w słabo koordynującym rozpuszczalniku organicznym, a produkt wytrąca się w postaci osadu. Prekursory do syntezy są dostępne komercyjnie, lub mogą zostać łatwo otrzymane w wyniku znanych procesów. Metoda została przetestowana dla kilku borowodorków, m. in. Zn, Sc, Y, Eu, np.:



Uzyskane produkty zostały scharakteryzowane za pomocą szeregu metod fizykochemicznych: spektroskopia FTIR, proszkowa dyfrakcja rentgenowska, pomiary TGA/DSC/EGA.

Literatura

1. W. Grochala, P. P. Edwards, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 1283.
2. D. B. Ravnsbæk, et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51** (2012) 3582.
3. H. Hagemann, R. Černý, *Dalton Trans.*, **39** (2010) 6006.
4. T. Jaroń, W. Wegner, W. Grochala, *zgłoszenie patentowe*, P.405397 (2013).
5. T. Jaroń, et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (2014), wysłane.
6. T. Jaroń, et al., *Chem. Eur. J.*, (2014), wysłane.

P-21

AMIDOBORANY RUBIDU I CEZU

Rafał Owarzany¹, Karol Fijałkowski², Wojciech Grochala²

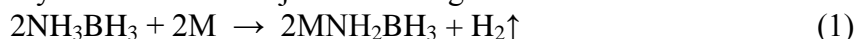
¹ Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul. Hoża 69, 00-681, Warszawa,
rafal.owarzany@gmail.com

² Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93,
02-089 Warszawa

Amidoborany metali (MNH_2BH_3 , w skrócie: MAB) stanowią dobrze zbadaną rodzinę bogatych w wodór pochodnych borazanu. Ze względu na wysoką wagową zawartość wodoru oraz stosunkowo niskie temperatury jego desorpcji rozważa się zastosowanie amidoboranów metali jako stałych zbiorników wodoru do zasilania niskotemperaturowych ogniw paliwowych. W literaturze znane są amidoborany niektórych lekkich metali, takich jak: Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Y. Spośród znanych związków amidoboranowych jedynie amidoboran potasu (KAB) uwalnia wodór wolny od zanieczyszczeń [2], pozostałe amidoborany metali alkalicznych (LiAB, NaAB) wydzielają wodór zanieczyszczony amoniakiem [3,4].

Amidoborany mogą mieć wiele zastosowań innych niż magazynowanie wodoru. Przykładowo, amidioboran litu (LiAB) jest od wielu lat stosowany jako reduktor [5], dlatego też amidoborany innych metali mogą również znaleźć zastosowanie w syntezie organicznej i nieorganicznej.

Prezentujemy tu syntezę nieznaną wcześniej amidoboranów rubidu i ceszu (RbAB, CsAB). W syntezie stosowaliśmy czysty borazan oraz metaliczny rubid i cez. Reakcję syntezy prowadziliśmy w bezwodnym tetrahydrofuranie. Reakcja zachodzi zgodnie z równaniem:



Otrzymane amidoborany rubidu i ceszu scharakteryzowaliśmy używając spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii ramanowskiej, termogravimetrii oraz proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Pozwoliło to na kompleksowe porównanie amidoboranów rubidu i ceszu z amidoboranami lżejszych metali alkalicznych – LiAB, NaAB, KAB.

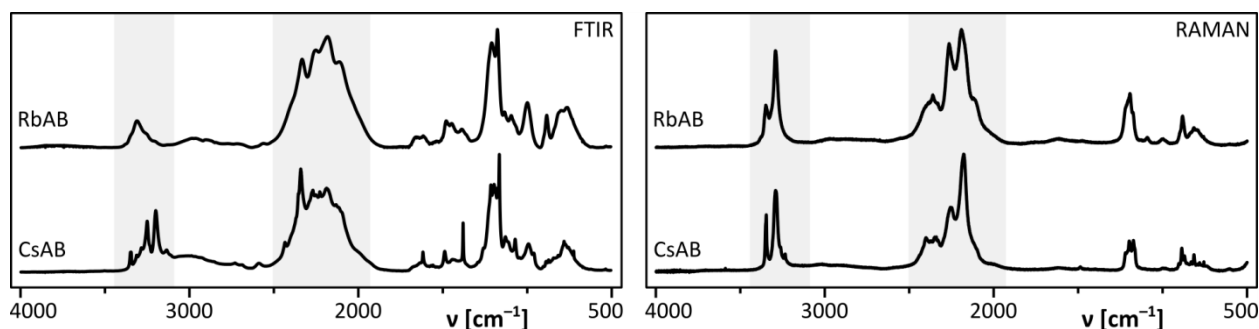


Figura 1. Porównanie widm absorpcyjnych w podczerwieni (z lewej) oraz widm Ramana amidoboranów rubidu (RbAB) i ceszu (CsAB).

Literatura:

1. Z. Xiong et al., *Nature Mater.* **7** (2008) 138.
2. H. V. K. Diyabalanage et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 11837.
3. K. J. Fijałkowski and W. Grochala, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 2043.
4. K. J. Fijałkowski, R. Jurczakowski, W. Kozminski, W. Grochala, *PCCP*, **14** (2012) 5778.
5. A. G. Myers, B. H. Yang, H. Chen, J. L. Gleason, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 9361.

P-22

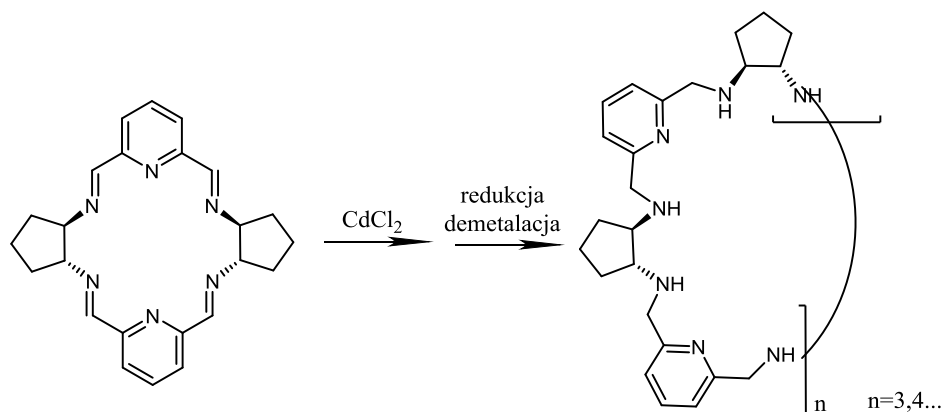
SYNTEZA NIETEMPLATOWANA I TEMPLATOWANIA MAKROCYKLI HETEROCHIRALNYCH WYWODZĄCYCH SIĘ Z *TRANS*-1,2-DIAMINOCYKLOPENTANU ORAZ 2,6-DIFORMYLOPIRYDYNY

Janusz Gregoliński¹, Katarzyna Ślepokura¹, Tomasz Paćkowski¹, Jerzy Lisowski¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, 14 F. Joliot-Curie, 50-383 Wrocław, Polska
 janusz.gregolinski@chem.uni.wroc.pl, katarzyna.slepokura@chem.uni.wroc.pl,
 tom.packowski@gmail.com, jerzy.lisowski@chem.uni.wroc.pl

W reakcji kondensacji racemicznego *trans*-1,2-diaminocyklopentanu oraz 2,6-diformylopirydyny prowadzonej w różnych warunkach, wydzielono oraz scharakteryzowano serię heterochiralnych makrocykli iminowych: iminy mezo typu 2+2 oraz 4+4, racemiczną mieszaninę imin heterochiralnych typu 3+3. Redukcja tych makrocykli prowadzi do otrzymania ich analogów aminowych. Po reakcji amin makrocyklicznych z kwasem solnym otrzymano i scharakteryzowano spektroskopowo i rentgenograficznie ich pochodne chlorowodorkowe.

Odkryto metodę syntezy wielkich makrocykli heterochiralnych wykorzystując makrocykliczną iminę mezo typu 2+2 jako substrat oraz bezwodny CdCl₂ jako czynnik templatujący. W czasie tej reakcji wydziela się trudno rozpuszczalny kompleks iminy makrocyklicznej mezo typu 6+6, natomiast kompleksy kadmu(II) większych imin heterochiralnych zasad Schiffa pozostają w roztworze. Otrzymane związki poddano redukcji oraz demetalacji. Wydzielone aminy makrocykliczne typu 6+6 oraz 8+8 w pełni scharakteryzowano w postaci wolnej, a także jako ich pochodne chlorowodorkowe i/lub siarczanowe.



Schemat 2. Schemat tworzenia makrocykli heterochiralnych mezo typu 6+6 oraz 8+8

Literatura:

J. Gregoliński*, K. Ślepokura, T. Paćkowski, J. Lisowski*, *Org. Lett.*, **2014**, submitted.

P-23

1-JODOPOLIINY JAKO PREKURSORY POLIINOWYCH KOMPLEKSÓW PALLADU(II)

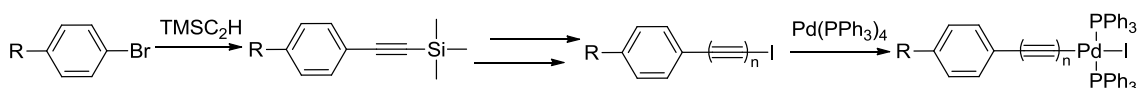
Bartłomiej Pigulski, Nurbey Gulia, Sławomir Szafert

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

e-mail: bartlomiej.pigulski@chem.uni.wroc.pl

Związki bogate w węgiel są niewątpliwie jednym z bardziej fascynujących obszarów chemii i w związku z tym od lat cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem środowiska naukowego. Istotne miejsce pośród nich zajmują poliiny – modelowe związki karbynu (hipotetycznej liniowej odmiany alotropowej węgla). Karbyn pozostaje nieuchwytny ze względu na problemu z jego stabilnością i syntezą. Pomimo tego zostało dowiedzione, że poliiny wykazują znaczący potencjał aplikacyjny, np. jako substraty do otrzymywania polimerów przewodzących, jako druty i przełączniki molekularne lub jako materiały posiadające nieliniowe właściwości optyczne.[1] Istotną grupę wśród poliinów stanowią związki metaloorganiczne. Najbardziej intensywne badania dotyczyły związków renu, rutenu i platyny.[2] Poliynowe kompleksy palladu do dnia dzisiejszego pozostają mało zbadaną grupą związków.

Pierwszym etapem prezentowanej pracy była synteza 1-jodopoliinów. W tym celu wykorzystano reakcję sprzęgania Sonogashiry i następnie naprzemienną serię reakcji Cadiot-Chodkiewicza oraz desililującego halogenowania (Schemat 1.). Podobna strategia iteracyjnej syntezy poliinów jest znana w literaturze.[3]



Schemat 1. Synteza docelowych poliinowych kompleksów palladu.

Następnie przeprowadzono reakcję 1-jodopoliinów z $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Warunki tej reakcji były analogiczne do znanej w literaturze reakcji 1-halogenoalkinów z fosfinowymi kompleksami palladu(0).[4] Do charakteryzacji produktów wykorzystano metody ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, ESI-MS, IR oraz analizę rentgenostrukturalną.

Badania prowadzone w ramach realizacji projektu „Rozwój potencjału i oferty edukacyjnej Uniwersytetu Wrocławskiego szansą zwiększenia konkurencyjności Uczelni”. Projekt został częściowo sfinansowany ze środków NCN (grant nr UMO-2012/05/N/ST5/00665) oraz w ramach realizacji grantu wewnętrznego z dotacji celowej MNiSW (1238/M/WCH/13).

Literatura:

- a) S. Eisler, A. Slepko, E. Elliott, T. Luu, R. McDonald, F. Hegmann, R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 2666; b) P. Moreno-García, M. Gulcur, D. Manrique, T. Pope, W. Hong, V. Kaliginedi, C. Huang, A. Batsanov, M. Bryce, C. Lambert, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 12228; c) C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, S. Martín, R. J. Nichols, S. J. Higgins, V. M. Garcia-Suárez, C. J. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 15647; d) A. Sun, J. W. Lauther, N. S. Goroff, *Science*, **312** (2006) 1030.
- S. Szafert, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.*, **103** (2003), 4175.
- R. C. DeCicco, A. Black, L. Li, N. S. Goroff, *Eur. J. Org. Chem.*, (2012) 4699.
- H.-F. Klein, B. Zettel, I. Florke, H. J. Haupt, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 9.

P-24

ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE RUTENU ZAWIERAJĄCE AMINOMETYLOFOSFINY

**Michał Płotek^{1,3}, Radosław Starosta², Urszula K. Komarnicka²,
Agnieszka Skórska-Stania¹, Agnieszka Kyzioł¹, Grażyna Stochel¹**

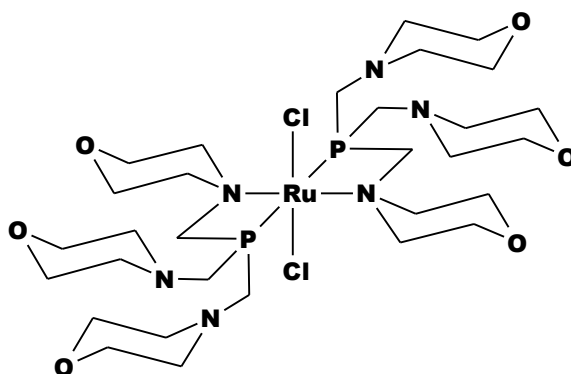
¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Ingardena 3, 30-060 Kraków,

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

³ Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, Lea 27-29, 30-052 Kraków

Odkryta przez Rosenberga aktywność antynowotworowa cisplatyny zapoczątkowała próby znalezienia związków koordynacyjnych innych metali posiadających właściwości cytotoksyczne wobec komórek rakowych [1]. Wśród testowanych biologicznie związków koordynacyjnych szczególnie dużą grupę stanowią związki rutenu. Udowodniono, że związki rutenu posiadają zdolność wiązania się do transferyny w miejscu wiążącym żelazo. Ponieważ komórki nowotworowe posiadają na swojej powierzchni zdecydowanie więcej receptorów transferyny niż komórki zdrowe, to możliwe jest selektywne wprowadzanie związków rutenu do komórek nowotworowych [2].

Aminometylofosfiny są popularnymi ligandami w syntezie związków koordynacyjnych. Drogę ich syntezy po raz pierwszy przedstawili Coates i Hoyer [3]. Wykazano, że aminometylofosfiny będące pochodnymi morfoliny mogą w istotny sposób wpływać na właściwości fizykochemiczne oraz biologiczne związków koordynacyjnych miedzi(I) [4]. Mając ten fakt na uwadze postanowiliśmy wykorzystać dyskutowane aminometylofosfiny do syntezy związków rutenu(II) typu $RuCl_2(\text{aminometylofosfina})_2$. Morfolinowe aminometylofosfiny wiążą się do jonu rutenu jako ligandy bidentne. Koordynacja następuje poprzez atom fosforu, a także atom azotu morfoliny. Otrzymane związki wykazują cytotoksyczność w badaniach *in vitro* na linii komórkowej ludzkiego raka płuc (A549) oraz zdolność do interakcji z albuminą (HSA).



Literatura:

1. A. M. Pizarro, P. J. Sadler, *Biochimie*, **91** (2009) 1198.
2. C. S. Allardyce, A. Docier, C. Scolaro, P. J. Dyson, *Appl. Organomet. Chem.*, **19** (2005) 1.
3. H. Coates, P. A. T. Hoyer, *Br. Pat.*, (1960) 842593; H. Coates and P. A. T. Hoyer, *US Pat.*, 19633035053.
4. R. Starosta, A. Bykowska, A. Kyzioł, M. Płotek, M. Florek, J. Król, M. Jeżowska-Bojczuk, *Chem. Biol. Drug Des.*, **82** (2013) 579.

P-25

N-ETYLOPIPERAZYNOWA AMINOMETYLOFOSFINA JAKO LIGAND CHELATUJĄCY

**Michał Płotek^{1,3}, Radosław Starosta², Urszula K. Komarnicka²,
Agnieszka Skórska-Stania¹, Agnieszka Kyzioł¹, Grażyna Stochel¹**

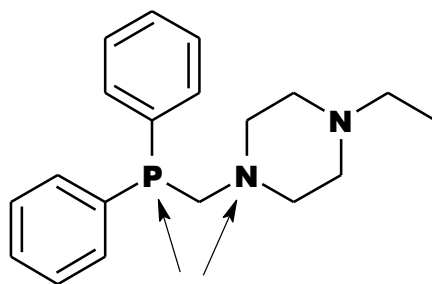
¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Ingardena 3, 30-060 Kraków,

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

³ Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, Lea 27-29, 30-052 Kraków

Wykorzystując chlorek bis(hydroksymetylo)difenylofosfoniowy zsyntezowano nową aminometylofosfinę posiadającą w swoim składzie ugrupowanie etylopiperazynowe. Otrzymaną fosfinę scharakteryzowano wykorzystując metody magnetycznego rezonansu jądrowego oraz spektroskopii w podczerwieni. Ponadto przy pomocy rentgenowskiej analizy strukturalnej określono strukturę krystaliczną tlenku dyskutowanej aminometylofosfiny.

Cechą charakterystyczną zsyntetyzowanej fosfiny jest zdolność do chelatacji jonu rutenu(II) poprzez atom fosforu i piperazynowy atom azotu.



atomy koordynujące jon rutenu

P-26

KOMPLEKSY HALOGENKÓW MIEDZI(I) Z PPh₃ I DIIMINAMI AROMATYCZNYMI - ASPEKTY STRUKTURALNE I ELEKTRONOWE

Radosław Starosta¹, Urszula K. Komarnicka¹, Krzysztof K. Zborowski²

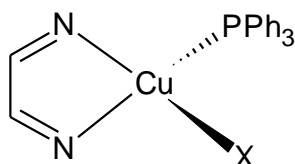
¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,

(e-mail: radoslaw.starosta@chem.uni.wroc.pl)

² Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Ingardena 3, 30-060 Kraków

Badania szeregu kompleksów halogenków miedzi(I) z diiminami aromatycznymi oraz alifatycznymi tris (aminometylo) fosfinami [1] wskazały na duży wpływ diiminy na geometrię cząsteczek kompleksów jak i na geometrię skoordynowanych fosfin. Aby potwierdzić obserwowane w tych związkach zależności, badania zostały rozszerzone o kompleksy z trójfenylofosfiną (PPh₃).

Analizie zostały poddane zostały kompleksy typu [CuX(NN)PPh₃], gdzie X = I, NCS, NN = 2,2'-dwupirydyl (**bpy**), 1,10-fenantrolina (**phen**), 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolina (**dmp**) i 2,2-bichinolina (**bq**)



Część kompleksów ([CuNCS(**dmp**)PPh₃], [CuNCS(**bq**)PPh₃] i [CuI(**dmp**)PPh₃], otrzymano po raz pierwszy oraz wyznaczono ich struktury krystaliczne. Analiza struktur wykazała, że geometria cząsteczek w ciele stałym zależy znacznie od ich ułożenia w sieci, dlatego też struktury kompleksów zostały dodatkowo wyznaczone metodami DFT zarówno w podstawowym stanie singletowym jak i w stanie trypletowym. Obliczenia metodami TDDFT wykazały, że pasma CT (M→L) w zakresie widzialnym widm elektronowych badanych kompleksów mogą być bardziej precyzyjnie zdefiniowane jako pasma CT typu (MX,MPR₃)→NN związane z przeniesieniem elektronu z wiązania miedź-halogenek(pseudohalogenek) i wiązania miedź-fosfor na orbitale π* liganda diiminowego.

Dla wybranych związków przeprowadzono badania metodą Atoms in Molecules [2], które pokazały że ważne dla konformacji pierścieni trójfenylofosfiny są ich oddziaływania (poprzez wodory ich pierścieni fenylowych z jodem lub azotem grupy NCS. Obserwowane są także podobne oddziaływania pierścieni trójfenylofosfiny z atomami azotu diimin.

Literatura:

1. R. Starosta, M. Puchalska, J. Cybińska, M. Barys, A.V. Mudring, *Dalton Trans.* **40** (2011) 2459; R. Starosta, U.K. Komarnicka, M. Sobczyk, M. Barys, *J. Lumin.* **132** (2012) 1842; R. Starosta, U.K. Komarnicka, M. Puchalska, M. Barys, *New J. Chem.* **36** (2012) 1673
2. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford 1994.



Wydział Chemii dziś



Kampus Grunwaldzki



Na Wydziale Chemii...



W laboratorium wydziałowym

**FIZYCZNA CHEMIA NIEORGANICZNA I
MATERIAŁY**

P-27

WPŁYW TEMPERATURY AKTYWACJI NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE POPIOŁÓW LOTNYCH I POPIOŁÓW LOTNYCH MODYFIKOWANYCH CHITOZANEM

Agnieszka Adamczuk¹, Dorota Kołodyńska²

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, agn.adamczuk@gmail.com

² Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, kolodyn@poczta.onet.pl

Popioły lotne są to odpady paleniskowe, które powstają w wyniku spalania paliw stałych. Zgodnie z danymi literaturowymi około 600 milionów ton popiołów lotnych jest produkowanych na świecie każdego roku [1], z czego połowa jest niewykorzystywana i składowana na wysypiskach [2].

Właściwości chemiczne i skład mineralogiczny popiołów lotnych zależą przede wszystkim od rodzaju stosowanego węgla, ale również od warunków przeprowadzania procesu spalania (rodzaj instalacji, czas i temperatura spalania) [3]. Skład mineralogiczny popiołów lotnych jest bardzo zróżnicowany nawet w obrębie poszczególnych ziaren. Najczęściej występujące w nich minerały to: kwarc, mulit, hematyt, wapno i magnetyt.

Popioły lotne mogą być poddawane modyfikacjom fizycznym i chemicznym, co może doprowadzić do zmian mających głównie swoje odbicie w wielkości powierzchni właściwej, wielkości i strukturze porów oraz zmian w strukturze ugrupowań powierzchniowych. Jedną z najbardziej popularnych metod aktywacji popiołów lotnych jest stosowanie wysokiej temperatury. Popioły lotne mogą być również modyfikowane chitozanem [4]. Jest on nietoksycznym, biogodnym i biodegradowalnym polimerem o unikalnej strukturze pochodzącym również z produktów odpadowych (produkowany jest z chityny pochodzącej z pancerzy skorupiaków). Otrzymane w wyniku tego procesu materiały charakteryzują się zwiększoną pojemnością adsorpcyjną w porównaniu do wyjściowych popiołów lotnych, co jest niezwykle istotne biorąc pod uwagę możliwość ich dalszego wykorzystania jako efektywnych sorbentów.

Celem badań było określenie wpływu temperatury aktywacji popiołów lotnych wykorzystywanych w procesie modyfikacji tych materiałów chitozanem na właściwości fizykochemiczne otrzymanych sorbentów. W ramach badań wykonano analizę wielkości powierzchni właściwej (BET) i wielkości i struktury porów, badania elektronowo- mikroskopowe (TEM, SEM), badania dyfraktometryczne (XRD) oraz badania spektroskopowe w podczerwieni (FT-IR).

Literatura:

1. Yao Z.T., Xia M.S., Ye Y., Zhang L., *Journal of Hazardous Materials*, **170** (2009) 639.
2. L. Reijnders, *Resources, Conservation and Recycling*, **43** (2005) 313.
3. Giergiczny Z., *Cement, Wapno, Beton*, **5** (2005) 271.
4. Wen Y., Tanga Z., Chen Y., Gu Y., *Chemical Engineering. Journal*, **175** (2011) 110.

P-28

OTRZYMYWANIE I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI NOWYCH KOMPLEKSÓW MIEDZI(II) I SREBRA(I) Z *N,O*-DONOROWYMI LIGANDAMI ORAZ ICH ZASTOSOWANIE DO OTRZYMYWANIA CIENKICH WARSTW

Magdalena Barwiolek, Edward Szlyk

Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Gagarina 7, 87-100 Toruń, e-mail
mbarwiolek@umk.pl

Warstwy organiczne oraz nieorganiczne otrzymuje się różnymi metodami fizycznymi i chemicznymi np. metodami hydrotermicznymi, sol-żel, litografia, spray-coating czy laserowa ablacja.[1, 2, 3] Jednakże metody te posiadają wiele ograniczeń. Proces otrzymania warstw jest wieloetapowy, i występują trudności przy przyłączaniu kolejnych substratów do podłoża, dlatego też poszukuje się nowych metod, które pozwoliłyby na uzyskanie cienkich materiałów.

Otrzymano nową grupę związków koordynacyjnych miedzi(II) oraz srebra(I) z zasadami Schiffa pochodnymi (1*R*,2*R*)-cykloheksanodiaminy lub 2-2-pirydyloetyloaminy, 2-aminoetanolu z pochodnymi benzaldehydu. Następnie wyizolowane związki wykorzystano do otrzymania nanowarstw za pomocą powlekania obrotowego (spin coatingu). Przeprowadzono badania właściwości fluorescencyjnych otrzymanych materiałów.

Wyznaczono cechy strukturalne otrzymanych połączeń metodami spektroskopowymi ¹H, ¹³C, ¹⁵N NMR, IR, Uv-Vis oraz rengenostukturalnymi. Ponadto badano właściwości fluorescencyjne wyizolowanych ligandów i kompleksów. [4]

Wyizolowane związki (kompleksy Cu(II) oraz Ag(I)) zostały wykorzystane do otrzymania materiałów hybrydowych metodą powlekania obrotowego (spin coatingu). Zmiana parametrów powlekania obrotowego: czasu nanoszenia związku oraz szybkości obrotowej pozwoliła na uzyskanie układów o różnej grubości. Zwiększenie prędkości obrotowej powodowało zmniejszenie grubości warstw. Jako substraty zastosowano płytki krzemowe oraz szklane. Morfologię oraz skład otrzymanych warstw określono za pomocą mikroskopii skaningowej (SEM/EDS), mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz optycznej. Badano także właściwości fluorescencyjne otrzymanych cienkich materiałów.

Dla szybkości obrotowej 1100 rpm min⁻¹ oraz 2000 rpm min⁻¹ uzyskano gładkie, jednolite warstwy o największej zawartości miedzi.

Literatura:

1. M. Szybowicz, T. Runka, M. Drozdowski, W. Bała, A. Grodzicki, P. Piszczek, A. Bratkowski, *J. Mol. Struct.* **704** (2004) 107.
2. J. Zheng, Y. Ding, B. Tian, Z. Lin Wang, X. Zhuang, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (32) (2008) 10472.
3. D.A. Annis, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 4147.
4. M. Barwiolek, E. Szlyk, A. Berg, A. Wojtczak, T. Muziol, J. Jezierska, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 9924.

Autorzy dziękują NCN za pomoc finansową w ramach projektu badawczego: 2013/09/B/ST5/03509.

P-29

NOWE REGULARNE MOLIBDENIANO-WOLFRAMIANY DOTOWANE JONAMI ZIEM RZADKICH JAKO POTENCJALNE MATERIAŁY LASEROWE

Magdalena Bieza¹, Małgorzata Guzik¹, Eugeniusz Zych¹, Elżbieta Tomaszewicz², Yannick Guyot³, George Boulon³

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

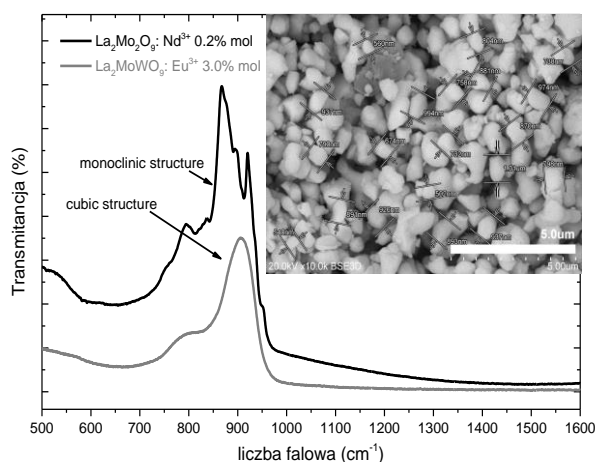
² Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie al. Piastów 17, 70-310 Szczecin

³ Institute Light Matter, UMR5306 CNRS-University Lyon1, 69622 Villeurbanne, France

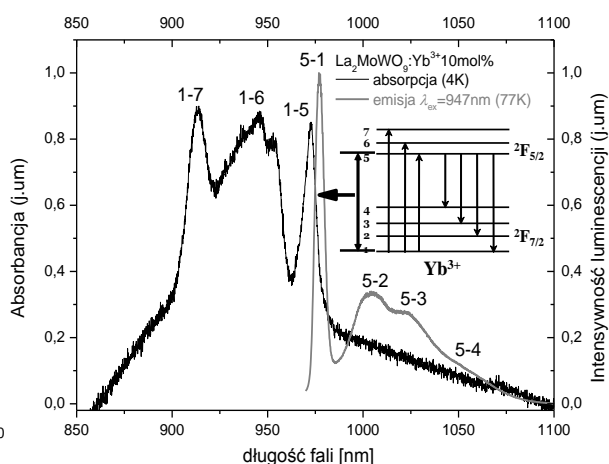
Przedmiotem badań są nowe nano i mikrokrystaliczne molibdeniany o wzorze chemicznym $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ dotowane jonami Nd^{3+} oraz molibdeniano-wolframiany (La_2MoWO_9) dotowane jonami Nd^{3+} , Eu^{3+} oraz Yb^{3+} o różnej koncentracji jonu aktywnego optycznie. Wymienione związki zostały otrzymane różnymi metodami: Pechiniego, spaleniową oraz reakcji w ciele stałym. Analiza strukturalna otrzymanych materiałów proszkowych przeprowadzona za pomocą metody XRD wykazała, że dyfraktogramy wszystkich otrzymanych związków są zgodne ze wzorcem ICSD# 420672, co potwierdza ich czystość fazową. Dodatkowo przeprowadzono badania za pomocą metody DSC, SEM, spektroskopii Ramana oraz FTIR. Molibdeniany typu $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ wykazują polimorfizm fazowy: przy małej koncentracji jonów Nd^{3+} (< 15 mol%) krystalizują w układzie jednoskośnym (forma- α , grupa przestrzenna $P2_1$), podczas gdy wyżej koncentracyjne kompozycje tworzą związki regularne (forma- β , grupa przestrzenna $P2_13$) [1]. Jednak duże stężenie jonów Nd^{3+} wpływa niekorzystnie na własności luminescencyjne materiału ze względu na zjawisko wygaszania koncentracyjnego, co uniemożliwia potencjalną aplikację.

Zaobserwowano, że częściowe podstawienie jonów molibdenu (Mo^{6+}) jonami wolframu (W^{6+}) prowadzi do otrzymania związków krystalizujących w układzie regularnym nawet przy bardzo małym domieszkowaniu jonami ziem rzadkich takimi jak: Nd^{3+} , Eu^{3+} czy Yb^{3+} . Struktura regularna nowego molibdeniano-wolframianu typu $\text{La}_2\text{MoWO}_9:\text{RE}^{3+}$ została potwierdzona za pomocą metody XRD, a także widm Ramana (Rys.1).

Wysokorozdzielcze widma absorpcji i emisji (Rys.2) oraz pomiary czasów zaniku luminescencji zarejestrowane w temperaturze pokojowej oraz niskiej (4K, 77K) wykazały, że nowe materiały są bardzo obiecujące jako materiały laserowe.



Rys.1 Widma Ramana dla $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Nd}^{3+}$ oraz $\text{La}_2\text{MoWO}_9:\text{Eu}^{3+}$.



Rys.2 Widmo absorpcji i emisji dla $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb}^{3+}$ 10 mol%.

1. M. Guzik, M. Bieza, E. Tomaszewicz, Y. Guyot, G. Boulon, *Z. Naturforsch.*, **69b** (2014) 193-204.

P-30

WŁAŚCIWOŚCI TERMOLUMINESCENCYJNE CERAMIK $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},\text{Ti}$

P. Bolek¹, A. Wiatrowska², D. Kulesza¹, E. Zych^{1,3}

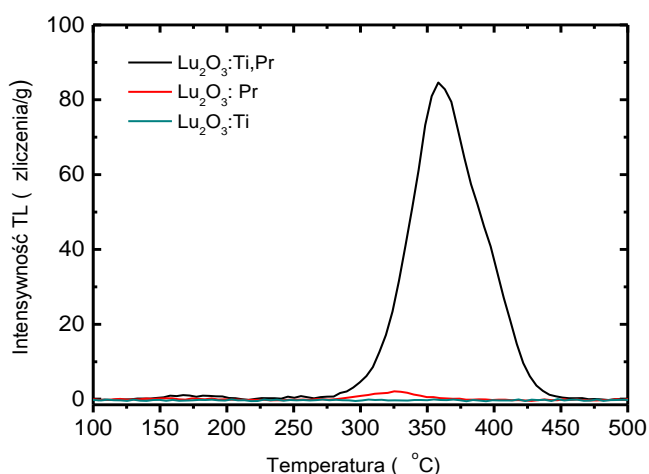
¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

² Philips Research, Materials Technology Department, High Tech Campus 4, 5656 AE Eindhoven, The Netherlands

³ Wrocławskie Centrum Badań EIT+, ul. Stabłowicka 147/149, 54-066 Wrocław

W ostatnich latach odkryliśmy rodzinę pamięci rentgenowskich na bazie Lu_2O_3 [1,2]. W niniejszej prezentacji przedstawimy właściwości pamięci RTG o składzie $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},\text{Ti}$, koncentrując się na właściwościach termoluminescencyjnych.

Ceramiki wytworzone zostały w temperaturze 1700°C przez 5 godzin w atmosferze redukującej ($25\%\text{H}_2+75\%\text{N}_2$) oraz w powietrzu. Najintensywniejszą termoluminescencję powyżej temperatury pokojowej wykazuje spiek syntezowany w atmosferze redukującej, w którym koncentracja Ti wynosi tylko $0,007\text{mol}\%$. Należy podkreślić, że bez dodatku Ti termoluminescencja analogicznie wytworzonego spieku jest nieporównywalnie słabsza, niemal zerowa. Z drugiej strony, gdy koncentracja Ti wzrasta do $0.2\text{mol}\%$ ceramiki tracą praktycznie całkowicie zdolność do magazynowania energii. Dokonwołucja krzywych żarzenia pokazała obecność 3 pułapek energetycznych o zbliżonych energiach aktywacji z zakresu $1.7\text{-}2.0\text{ eV}$. Energia (spułapkowane nośniki) może zostać całkowicie uwolniona z pułapek poprzez ogrzewanie ceramiki do 450°C bądź przez stymulację optyczną promieniowaniem o długości fali $\lambda\sim 400\text{ nm}$.



Rys. 2 Krzywe żarzenia dla ceramik $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},\text{Ti}$, $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}$ oraz $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ wygrzewanych w 1700°C przez 5h w atmosferze redukującej.

Literatura:

1. A. Wiatrowska, E. Zych, *J.Phys. Chem. C* **117** (2013) 11449–11458.
2. D. Kulesza, E. Zych, *J.Phys. Chem. C* **117** (2013) 26921–26928.

Badania sfinansowane zostały ze środków Wrocławskiego Centrum Badań EIT+ w ramach realizacji projektu "Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach" - NanoMat (POIG.01.01.02-02-002/08) finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (POIG, Poddziałanie 1.1.2).

P-31

WSPÓLNA SORPCJA U(VI) I FOSFORANÓW(V) NA BENTONICIE

Ewelina Grabias, Marek Majdan, Agnieszka Gładysz-Płaska

Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej, pl. M. C. Skłodowskiej 2,
20-031 Lublin, ewelinagrabias@gmail.com

W związku wysoką toksycznością jonów U(VI) poszukuje się skutecznych i tanich metod eliminacji uranu ze środowiska. Obok drogich i czasochłonnych metod usuwania uranu tj. metody membranowe, wymiana jonowa, filtracja i strącanie, sorpcja uranu na różnego typu adsorbentach wydaje się być tanią i efektywną metodą usuwania toksycznych zanieczyszczeń uranowych.

Z uwagi na plany budowy elektrowni jądrowej w Polsce oraz w związku z coraz większą ilością odpadów radiochemicznych zawierających U, lantanowce(III), Cs i Sr poszukuje się nowych sorbentów służących immobilizacji wymienionych pierwiastków. Sorbenty pochodzenia naturalnego szeroko rozpowszechnione na całym świecie np. gliny, bentonit, kaolinit i in. są bardzo dobrymi i tanimi materiałami służącymi do usuwania zanieczyszczeń zawierających uran.

Celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie nowej metody analizowania stechiometrii kompleksów powierzchniowych jonów U(VI) z jonami fosforanowymi, tworzących się na powierzchni glinokrzemianów, tzn. bentonitu modyfikowanego chlorkiem sodu – Na-bentonitu. Metoda opiera się na dobrze znanej w chemii koordynacyjnej metodzie de Job, w której suma stężeń ligandów tworzących kompleks z jonem metalu pozostaje stała, zmienia się zaś ich proporcja. W przeprowadzonych badaniach była to suma stężeń jonów U(VI) i PO_4^{3-} podczas ich sorpcji na Na-bentonicie.

W przeprowadzonych badaniach analizowano następujące układy:

- sorpcja U(VI) w środowisku wodnym lub w środowisku buforu octanowego na bentonicie-Na,
- sorpcja fosforanów(V) w środowisku wodnym lub w środowisku buforu octanowego na bentonicie-Na,
- sorpcja U(VI) i fosforanów(V) w środowisku wodnym lub w środowisku buforu octanowego na bentonicie-Na.

Przeanalizowano wpływ jonów fosforanowych(V) na eliminację UO_2^{2+} i stwierdzono, że obecność jonów fosforanowych w roztworach wodnych sprzyja sorpcji U(VI) na bentonicie.

Literatura:

1. E. Grabias, A. Gładysz-Płaska, A. Książek, M. Majdan, *Environmental Chemistry Letters*, **12** (2014) 297–301.
2. A. Gładysz-Płaska, M. Majdan, E. Grabias, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (2014) DOI 10.1007/s10967-014-3111-4.

Badania finansowane w ramach strategicznego projektu badawczego pt. „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej”, zadanie badawcze nr 4 pt. „Rozwój techniki i technologii wspomagających gospodarkę wypalonym paliwem i odpadami promieniotwórczymi”: umowa nr 168/040-117/2011.

P-32

**WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWE
SPIEKÓW CERAMICZNYCH HfO₂:Ti****Karolina Fiaczyk¹, Andrzej J. Wojtowicz², Eugeniusz Zych^{1,3}**¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
karolina.fiaczyk@chem.uni.wroc.pl, eugeniusz.zych@chem.uni.wroc.pl² Instytut Fizyki, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
ul. Grudziądzka 5/7, 87-100 Toruń, andywojt@fizyka.umk.pl³ Wrocławskie Centrum Badań EIT+, ul. Stabłowicka 147/149, 54-066 Wrocław

Wysoka gęstość (~10g/cm³), wysoka efektywna liczba atomowa (67.2) szeroka przerwa energetyczna (~5.5 eV) oraz stabilność chemiczna czynią tlenku hafnu (HfO₂) potencjalnie dobrą matrycą dla scyntylatora. HfO₂ może krystalizować w czterech różnych układach krystalograficznych: jednoskośnym, regularnym, tetragonalnym i rombowym. Przy ciśnieniu atmosferycznym w temperaturach do około 1700 °C termodynamicznie trwałą jest struktura jednoskośna.

Luminescencyjne właściwości HfO₂ domieszkowanego różnymi aktywatorami są znane [1,2,3]. W tej prezentacji przedstawione zostaną właściwości foto- i radioluminescencyjne HfO₂:Ti syntezowanego w różnych atmosferach (powietrze, próżnia, 5%H₂+95%N₂, 25%H₂+75%N₂ oraz CO). Niezależnie od atmosfery syntezy, otrzymane spieki były czyste fazowo (jednoskośny HfO₂). Szerokie pasmo radioluminescencji rozciąga się od 350 nm do 700 nm z maksimum przy ok. 465 nm w temperaturze pokojowej. Największą efektywnością radioluminescencji charakteryzuje się próbka wygrzewana w atmosferze CO. Intensywność radioluminescencji zmniejsza się wraz ze spadkiem temperatury. Ponadto maksimum emisji przesuwają się z obniżaniem temperatury od 465 nm w temperaturze pokojowej do 500 nm w 10K. Taka sama sytuacja jest obserwowana na widm fotoluminescencji przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 320 nm. Widmo wzbudzenia składa się z jednego szerokiego pasma z maksimum przy ok. 325 nm i praktycznie nie zmienia się ono wraz z temperaturą. Szczegółowa analiza foto- i radioluminescencji w zakresie temperatur 10-300 K pozwoliła wykazać, że emisja w temperaturze pokojowej jest kompozycją dwóch składowych, z czego obie związane są jonami tytanu. W temperaturze 10 K obecna jest już tylko jedna składowa, efektem czego jest przesuwanie się maksimum pasma ze spadkiem temperatury.

Literatura:

1. M. Villanueva-Ibañez, C. Le Leuer, O. Marty, J. Mugnier, *Optical. Materials*, **24** (2003) 51-57.
2. A. Wiatrowska, E. Zych, *Radiation Measurements*, **45** (2010) 493-496.
3. T. Sanda, M. Kawai, H. Nakashita, T. Matsumoto, N. Wada, K. Kojima, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **116** (2008) 1265-1269.

Badania sfinansowane zostały ze środków Wrocławskiego Centrum Badań EIT+ w ramach realizacji projektu "Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach" - NanoMat (POIG.01.01.02-02-002/08) finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (POIG, Poddziałanie 1.1.2).

P-33

**WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE I FOTOFIZYCZNE KOMPLEKSÓW Ln³⁺
Z SULFONYLAMIDOFOSFORANAMI**

**E. Kasprzycka¹, V.A. Trush², L. Jerzykiewicz¹, T. Krachko², V.M. Amirkhanov²,
P. Gawryszewska¹**

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

² Wydział Chemii, Narodowy Uniwersytet im. Tarasa Szewczenki, ul. Volodymyrska 64,
Kijów

Celem pracy jest określenie zdolności ligandów sulfonylamidofosforanowych jako sensybilizatorów emisji lantanowców oraz określenie wpływu czynników strukturalnych i energetycznych na efektywność transferu energii od liganda do jonu lantanowca (efekt antenowy). Praca ta przedstawia badania właściwości strukturalnych i spektroskopowych kompleksów lantanowców ze strukturalnymi analogami β -diketonów – sulfonylamidofosforanami: Na[Ln(MSP)₄] (**Ln1**), Na[Ln(PMSP)₄] (**Ln2**) i Na[Ln(NSP)₄] (**Ln3**) gdzie Ln = Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Yb³⁺, MSP=[(p-CH₃)C₆H₄S(O)₂NP(O)(OCH₃)₂]⁻, PMSP=[(p-CH₃)C₆H₄S(O)₂NP(O)(C₆H₅)₂]⁻, NSP=[(C₁₀H₇S(O)₂NP(O)(OCH₃)₂)⁻

Kompleksy **Ln1**, **Ln2** i **Ln3** krystalizują odpowiednio w grupach przestrzennych: P2₁/c, P1⁻ i C2. Liczba koordynacji jonu lantanowca wynosi 8, a w wewnętrznej sferze koordynacyjnej anionowych kompleksów obecne są cztery cząsteczki ligandów sulfonylamidofosforanowych. W oparciu o spektroskopię w podczerwieni (IR), molekularną spektroskopię absorpcyjną i emisyjną (widma emisji i wzbudzenia emisji, czasy zaniku emisji, wydajność kwantową emisji) w zakresie temperatur 300 - 4 K zbadano właściwości fotofizyczne tych kompleksów. Określono: udział procesów zależnych i niezależnych od temperatury w wygaszaniu emisji, efektywność transferu energii od liganda do jonu lantanowca oraz wpływ stanu LMCT na sensybilizowanie emisji Eu³⁺.

Wykazano iż w związkach tych zachodzi zjawisko zwane efektem antenowym, a ich zaletą jest możliwość sterowania zakresem energii absorbowanej, jak i emitowanej. Właściwości fotofizyczne w połączeniu z termodynamiczną trwałością kompleksów, ich odpornością na promieniowanie UV, a nawet na promieniowanie synchrotronowe, stwarzają potencjalne możliwości do konstruowania urządzeń molekularnych do konwersji światła o różnorodnych możliwościach aplikacyjnych.

P-34

KOMPLEKSY Cu–4f–Cu ORAZ Cu–4f Z *N,N'*-bis(5-BROMO-2-HYDROXY-3-METOKSYBENZYLIDENO)PROPYLENO-1,3-DIAMINĄ – STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE

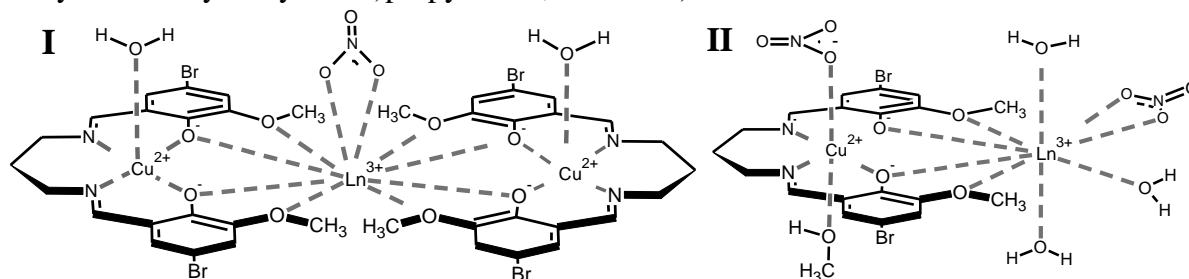
Julia Klak¹, Beata Cristóvão², Barbara Mirosław³

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
e-mail: julia.klak@chem.uni.wroc.pl

² Wydział Chemii, Zakład Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin

³ Wydział Chemii, Zakład Krystalografii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

Otrzymano struktury i zbadano właściwości magnetyczne dla serii dwunastu heterotrój- i heterodwurdzeniowych związków kompleksowych o wzorach ogólnych $[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{L})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**I**) ($\text{Ln} = \text{La}$ (**1**), Ce (**2**), Pr (**3**) i Nd (**4**)) i $[\text{CuLn}(\text{L})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{MeOH}]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ (**II**) ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (**5**), Tb (**6**), Dy (**7**), Ho (**8**), Er (**9**), Tm (**10**), Yb (**11**), Lu (**12**)), zawierających sześciodonorową zasadę Schiffa ($\text{H}_2\text{L} = N,N'$ -bis(5-bromo-2-hydroxy-3-metoksybenzylideno)propyleno-1,3-diamina).



W trójrdzeniowych kompleksach **1-4** jon lantanowca(III) jest 10-koordynacyjny. Otaczają go dwie cząsteczki zasady Schiffa, a sferę koordynacyjną uzupełnia chelatujący jon azotanowy(V). Dwa jony miedzi(II) przyjmują liczbę koordynacyjną pięć z cząsteczką wody w pozycji wierzchołkowej. Kompleksy **5-12**, otrzymane w tych samych warunkach, krystalizują jako związki dwurdzeniowe. Jony Ln^{III} są 9-koordynacyjne, podczas gdy jony Cu^{II} przyjmują geometrię oktaedryczną z cząsteczką metanolu i anionem azotanowym(V) w pozycjach aksjalnych. Badania temperaturowej zależności podatności magnetycznej oraz pomiary namagnesowania w zależności od pola wykazały antyferromagnetyczne oddziaływanie pomiędzy jonami Cu^{II} i Ln^{III} i/lub efekt pola krystalicznego pochodzący od jonów lantanowców(III) dla **2-4** oraz ferromagnetyczne sprzężenie pomiędzy jonami Cu^{II} i Ln^{III} dla **5, 6, 7** i **9**. Otrzymane wyniki są zgodne z teorią Kahna, która przewiduje, że dla układów zawierających jony $4f^n$ z centrami paramagnetycznymi powinno obserwować się sprzężenie antyferromagnetyczne (dla $n < 7$) oraz ferromagnetyczne (dla $n > 7$) [1, 2]. Właściwości magnetyczne kompleksów **8, 10** i **11** zdominowane są przez efekt pola krystalicznego jonów Ln^{III} , który maskuje oddziaływania magnetyczne $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$. Dla kompleksów **1** i **12**, zawierających diamagnetyczne jony La^{III} i Lu^{III} , zaobserwowano słabe oddziaływania antyferromagnetyczne pomiędzy terminalnymi jonami Cu^{II} .

Literatura:

1. M. L. Kahn, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 3692.
2. M. Andruh, I. Ramade, E. Codjovi, O. Guillou, O. Kahn, J. C. Trombe, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 1822.

P-35

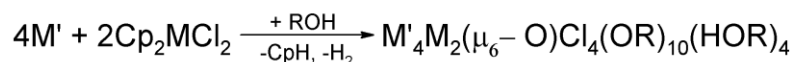
HETEROMETALICZNE KOMPLEKSY ALKOKSYLOWE JAKO PREKURSORY MATERIAŁÓW LUMINESCENCYJNYCH

Magdalena Kosińska-Klähn, Łukasz John, Anna Drąg-Jarząbek, Józef Utko, Lucjan B. Jerzykiewicz, Piotr Sobota

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
e-mail: magdalena.kosinska@chem.uni.wroc.pl

W ciągu ostatnich lat wzrosło zainteresowanie badaniem właściwości heterometalicznych alkoksy kompleksów. Jest to związane z możliwością zastosowania tego typu związków, jako prekursorów typu „single source” do wytwarzania czystych materiałów tlenkowych o ogromnych właściwościach aplikacyjnych. Atrakcyjność alkoholatów jest ściśle związana z ich budową. Dzięki temu, że zawierają w swej strukturze wiązania metal-tlen, alkoksy ligandy są łatwe do usunięcia podczas rozkładu termicznego, przez co proces termolizy może być prowadzony w relatywnie niskiej temperaturze. Stosunek metali w końcowym produkcie osiągany jest na poziomie molekularnym, co sprawia, że otrzymane tlenki charakteryzują się wysoką czystością oraz określonym składem [1]. Nasze zainteresowanie materiałami tlenkowymi związane jest przede wszystkim z faktem, że stanowią atrakcyjne matryce dla luminoforów aktywowanych jonami lantanowców, które znajdują bardzo szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach techniki. Wykorzystuje się je między innymi w żarówkach, białych diodach LED, płaskich wyświetlaczach czy urządzeniach diagnostycznych [2].

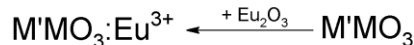
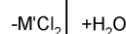
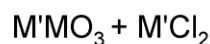
Tlenki o strukturze perowskitu $M'MO_3$ zostały otrzymane na drodze termolizy heterometalicznych alkoksy kompleksów metali według poniższego schematu [3]:



$M' = Ba, Sr, Ca;$
 $M = Ti, Zr, Hf$

$ROH = 2\text{-metoksyetanol}$

temperatura 800 °C



luminofor

perowskit

Literatura:

1. Veith, M.; *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, **12** (2002) 2405
2. Feldmann, C.; Justel, T.; Ronda, C.R.; Schmidt, P.J.; *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 13 (7), 511-516
- 3.(a) M. Kosińska-Klähn, Ł. John, A. Drąg-Jarząbek, J. Utko, R. Petrus, L. B. Jerzykiewicz, P. Sobota, *Inorg. Chem.* **53** (3) (2014) 1630 (b). Drąg-Jarząbek, A.; Kosińska, M.; John, Ł.; Jerzykiewicz, L. B.; Sobota, P.; *Chem. Mater.*, **94** (2011) 482 (c) Sobota P., Drąg-Jarząbek A., John Ł., Utko J., Jerzykiewicz L. B., Duczmal M., *Inorg.Chem.* **48** (2009) 6584

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki (2011/01/N/ST5/02408 oraz 2011/03/B/ST5/01040) oraz współfinansowana ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

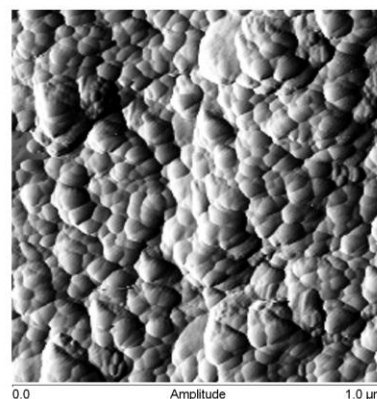
P-36

SORBENTY HYBRYDOWE - EFEKTYWNE MATERIAŁY DO USUWANIA JONÓW METALI I PÓLMETALI CIĘŻKICH**Maciej Kowalczyk¹, Zbigniew Hubicki²**¹ Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin, e-mail: maciek_kowalczyk@onet.eu² Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin, e-mail: zbigniew.hubicki@poczta.umcs.lublin.pl

Sorbenty hybrydowe to materiały charakteryzujące się doskonałymi właściwościami sorpcyjnymi, w skład których wchodzi nanocząstki trójwymiarowe. Do nanocząstek takich zalicza się bardzo szeroką gamę materiałów, między innymi sadzę, krzemionkę i krzemiany, kredę, tlenki, węgliki, borki oraz azotki metali, różne sole, a także same metale. Wprowadzenie ich do matrycy polimerowej skutkuje zmianą właściwości fizycznych układu. Umieszczenie nanonapełniaczy metalicznych w matrycy polimerowej sprzyja uzyskaniu przede wszystkim odpowiednich właściwości elektrycznych (przewodzących, półprzewodzących lub antystatycznych). Do najczęściej stosowanych metali w strukturach polimerowych należą miedź, srebro oraz złoto. Z kolei wśród związków metali należy wymienić tlenki żelaza Fe_2O_3 i Fe_3O_4 posiadające właściwości ferromagnetyczne oraz tlenek tytanu(IV), który w nanokompozycie powoduje zmianę właściwości optycznych w porównaniu z właściwościami niemodyfikowanego polimeru [1-3].

Materiały hybrydowe mogą znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach, takich jak synteza chemiczna, ochrona środowiska, elektronika i biomedycyna. W dziedzinie ochrony środowiska są już one nieocenionymi materiałami sorpcyjnymi stosowanymi w procesach usuwania związków arsenu i innych zanieczyszczeń z wód naturalnych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad usuwaniem jonów metali i półmetali ciężkich, takich jak jony As(III,V), Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II) na materiałach hybrydowych zawierających w swojej strukturze nanocząstki tlenków żelaza. Część eksperymentalną prowadzono metodą statyczną przy różnych czasach kontaktu faz, stężeniach początkowych, pH roztworów wyjściowych, obecności czynnika kompleksującego kwasu etylenodiaminodibursztynowego EDDS oraz jonów towarzyszących (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Po przeprowadzeniu badań obliczono parametry kinetyczne, wykonano izotermę adsorpcji oraz widma w podczerwieni FT-IR. Na zdjęciu obok przedstawiono sorbent hybrydowy użyty do badań za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM).

**Literatura:**

1. M. Olejnik, Nanokompozyty polimerowe - rola nanododatków, Techniczne Wyroby Włókiennicze, **16** (2008) 25-31.
2. E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, Polymer - silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes, Advances in Polymer Science, **138** (1999) 107-147.
3. R. Toth, A. Coslanich, M. Ferrone, M. Fermeglia, S. Pricl, S. Mietrus, Computer simulation of polypropylene/organoclay nanocomposites: characterization of atomic scale structure and prediction of binding energy, Polymer **45** (2004) 8075-8083.

P-37

KOMPOZYTY MULTIFERROIKOWE NA BAZIE $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ORAZ CoFe_2O_4

¹Katarzyna Kowalska, ¹Vasyl Kinzhybalo, ¹Adam Pietraszko, ²Andrzej Hilczer, ²Bartłomiej Andrzejewski, ²Ewa Markiewicz

¹Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego, Okólna 2, 50-422 Wrocław

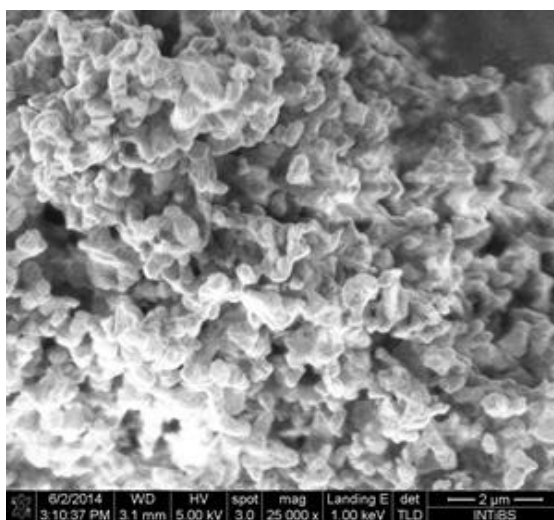
²Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
k.kowalska@int.pan.wroc.pl

Multiferroik jest materiałem, w którego fazie występują równocześnie przynajmniej dwa typy uporządkowania ferroicznego, takie jak: ferroelektryczność, ferromagnetyzm, ferroelastyczność czy ferrotoroidalność. Termin ten pojawił się po raz pierwszy w 1994 roku [1], jednak badania dotyczące tego zagadnienia sięgają początków XX wieku.

Szybki rozwój techniki ma kluczowy wpływ na poszukiwanie materiałów funkcjonalnych o ściśle określonych parametrach. Uzyskanie założonych właściwości konstrukcyjnych oraz funkcjonalnych możliwe jest w tzw. materiałach kompozytowych, będących zbiorem kilku faz różnych związków chemicznych [2]. Fazy składowe nie rozpuszczają się w sobie, zachowując jednocześnie swoje właściwości.

W wyniku syntezy w ciele stałym zsyntezowano materiał kompozytowy składający się z hexaferrytu typu M ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) oraz ferrytu żelazowo-kobaltowego (CoFe_2O_4) [3]. W tym celu stechiometryczne ilości Co_3O_4 , Fe_2O_3 oraz SrCO_3 zostały zmielone w młynku kulowym, a następnie poddane wygrzewaniu w temperaturze 1050°C w ciągu 4, 8, 14 i 22 godzin. Otrzymano materiał o zawartości M hexaferrytu do ferrytu żelazowo-kobaltowego w stosunku 4:1 oraz o średniej wielkości ziaren 70 nm (Rys. 1).

Zostanie przedstawiona charakterystyka właściwości fizykochemicznych kompozytu M hexaferryt/ferryt żelazowo-kobaltowy oraz optymalne warunki jego syntezy.



Rys. 1. Obraz SEM dla próbki wygrzewanej 22 h.

Literatura:

1. H. Schmid, *Ferroelectrics*, **162** (1994) 317-338.
2. D. Bochenek *et al.*, *Ceramic Materials*, **64** (2012) 26.
3. T. T. V. Nga *et al.*, *J. Alloys Compounds*, **475** (2009) 552.

P-38

LUMINESCENCJA PRODUKTÓW SORPCJI U(VI) NA KRZEMIONCE W OBECNOŚCI FOSFORANÓW

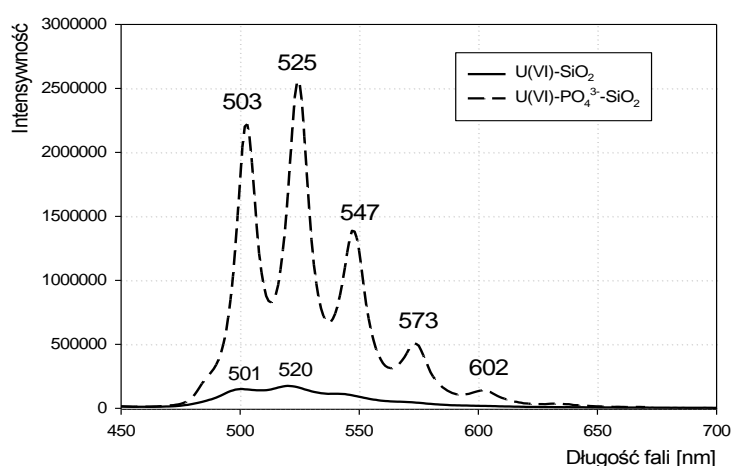
**Agnieszka Lipke¹, Ewelina Grabias¹, Agnieszka Gładysz-Płaska¹, Marek Majdan¹,
Józef Dresner²**

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 2,
20-031 Lublin, agalipke@gmail.com

² EUROTEK International, Sp. z o.o., al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Poszukiwanie nowych miejsc dla bezpiecznego składowania odpadów nuklearnych wymaga uwzględnienia wielu aspektów, w tym migracji radionuklidów (między innymi jonów U(VI)) w środowisku naturalnym. Ważnym krokiem w przewidywaniu zachowania się tych jonów jest wiedza na temat ich chemicznych form tworzonych z różnymi składnikami środowiska wodnego, które jest podstawowym sposobem transportu. Metody luminescencyjne, w tym możliwość rejestrowania widm rozdzielczych w czasie, dzięki swej selektywności i czułości umożliwiają analizę interakcji jonów uranowych z otaczającym środowiskiem [1]. W celu zbadania tych oddziaływań, dokonuje się sorpcji badanych jonów w różnego typu układach modelowych [2]. Jednym z powszechnie występujących minerałów, stanowiących efektywny materiał sorpcyjny względem jonów uranowych, jest krzemionka.

Przeprowadzono proces sorpcji U(VI) na krzemionce, zarówno w obecności, jak i pod nieobecność jonów fosforanowych(V). Oba te jony mogą występować w ściekach nuklearnych oraz w środowisku naturalnym. Zarejestrowano widma emisji oraz wzbudzenia następujących układów: U(VI)-PO₄³⁻-SiO₂ (pH roztworów wyjściowych wynosiło odpowiednio 4, 7 i 9), U(VI)-SiO₂ (pH=7). Stężenia obydwu jonów w roztworze wyjściowym były równe 0,002 mol/dm³. Zaobserwowano znaczne polepszenie procesu sorpcji w układach z dodatkiem jonów fosforanowych(V). Objawiało się to wzrostem intensywności luminescencji badanych próbek (rys. 1). Dzięki zastosowaniu wzbudzenia laserem Nd:YAG (Opolette, Opotek Inc.) wyznaczono czasy życia luminescencji kompleksów U(VI) w badanych układach oraz zarejestrowano ich widma rozdzielcze w czasie.



Rys. 1. Widma luminescencji jonów U(VI) zasorbowanych na krzemionce (pH = 7).

Literatura:

1. Z. Hongxia, T. Zuyi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **254** (2002) 103.
2. M. Del Nero, C. Galindo, R. Barillon, B. Made, *Environ. Sci. Technol.*, **45** (2011) 3982.

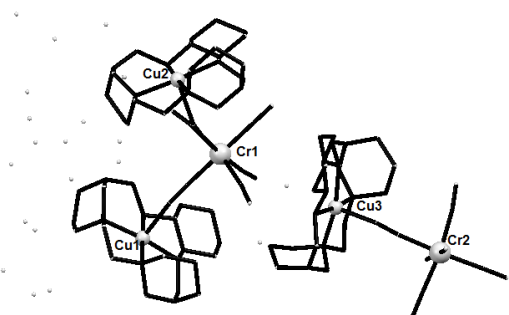
P-39

MAGNETYZM I STRUKTURA NOWYCH, HETEROMETALICZNYCH KOMPLEKSÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH Z MAKROCYKLICZNYM, CHIRALNYM LIGANDEM AMINOWYM 3+3

Marta Löffler, Michał Kobyłka, Maria Korabik

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
e-mail : maria.korabik@chem.uni.wroc.pl; michał.kobyłka@chem.uni.wroc.pl;
marta.loffler@uni.wroc.pl

Poszukiwanie nowych materiałów magnetycznych cieszy się w ostatnich latach sporym zainteresowaniem. Materiały te reagują na obecność pola magnetycznego poprzez zmianę uporządkowania a po wyłączeniu pola magnetycznego posiadają tzw. „pamięć magnetyczną”. Taka kontrolowana zmiana cech fizycznych materiału pod wpływem czynnika zewnętrznego pozwala na zaliczenie tych związków do grupy materiałów inteligentnych (funkcjonalnych)[1,2]. Na szczególną uwagę zasługują tu magnesy molekularne (*ang.* SMMs - *single molekule magnets*, SCMs – *single chain magnets*, SIMs – *single ion magnets*), charakteryzujące się relaksacją namagnesowania, w których istnienie dwóch rozróżnialnych stanów domenowych – gromadzenie i utrata informacji, można traktować jak 0-1 komputerowy zapis binarny. Otwiera to drogę do budowy nowych, bardzo małych urządzeń do przechowywania danych. Ponadto, magnesy molekularne posiadają nowe, nieosiągalne dla konwencjonalnych magnesów właściwości. Są to materiały magnetyczne nowej generacji, które można otrzymać z roztworów i modyfikować na drodze chemicznej, w odróżnieniu od wysokotemperaturowych technologii otrzymywania magnesów tzw. „fazy stałej” [2,3,4].



Rys.1 Struktura kompleksu $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$, w których stosunek jonów Cu^{II} do Fe^{III} i Cr^{III} wynosi 3:2 (Rys.1). Dla obydwu kompleksów wyznaczono struktury krystaliczne. Związki te są izostrukuralne, krystalizują w układzie jednoskośnym, grupa przestrzenna $P2_1$. Dane uzyskane z badań rentgenostrukturalnych odniesiono do wyników badań magnetycznych przeprowadzonych w stałym (DC) polu magnetycznym, w zakresie temperatur 1.9-300 K, oraz w zakresie pól -5 – 5 T.

Literatura:

- . V.K. Wadhawan, *Introduction to ferroic materials*, G & B Science Pub, 2001.
- . J. Slageren, *Introduction to Molecular Magnetism*, Physikalisches Institut, Univeritat Stuttgart.
- . O. Kahn, *Molecular Magnetism*, WILEY_VCH, New York, 1993.
- . D.-P. Li, T.-W. Wang, Ch.-H. Li, D.-S. Liu, Y.-Z. Li, X.-Z. You, *Chem. Commun*, **46** (2010), 2929.

P-40

SYNTEZA, BADANIA STRUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE Sr_2SiO_4 DOMIESZKOWANEGO JONAMI Ce

Anna Madej^{1,2}, Eugeniusz Zych^{1,2}

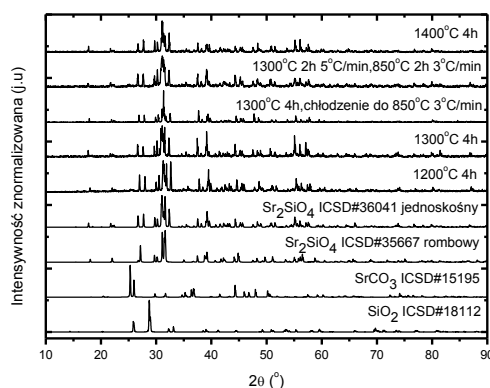
¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, e-mail:anna.madej@chem.uni.wroc.pl, eugeniusz.zych@chem.uni.wroc.pl

² Wrocławskie Centrum Badań EIT+, Stabłowicka 147/149, 54-066 Wrocław

Luminofony na bazie krzemianów znalazły szerokie zastosowanie do produkcji białych źródeł światła (z ang. *White LEDs*) oraz scyntylatorów. W naszej pracy staramy się zdefiniować właściwości $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$ jako potencjalnego luminoforu rentgenowskiego.

Sr_2SiO_4 jest związkami, który krystalizuje w dwóch różnych układach krystalograficznych: α - Sr_2SiO_4 (układ rombowy) oraz β - Sr_2SiO_4 (układ jednoskośny). Dotychczasowe dane literaturowe pokazują, że bardzo trudno jest otrzymać związek, który byłby tylko jedną czystą fazą α lub β . W naszych badaniach zdecydowaliśmy się na syntezowanie materiału przy użyciu metody topnikowej. Jako topnik użyliśmy H_3BO_3 [1] oraz SrCl_2 [2]. Przeciwnie do informacji literaturowych, badania strukturalne pokazały, że związek syntezowany z użyciem SrCl_2 jako topnika krystalizuje w układzie jednoskośnym [2].

Rysunek 1 przedstawia dyfraktogram proszkowy dla próbek wygrzanych w zakresie temperatur 1200-1400°C. Wszystkie pojawiające się linie dyfrakcyjne odpowiadają liniom Sr_2SiO_4 krystalizującego w układzie jednoskośnym. W trakcie prezentacji zostaną przedstawione szczegółowe wyniki syntezy z wykorzystaniem metody topnikowej, badań strukturalnych i spektroskopowych związków α - Sr_2SiO_4 , β - Sr_2SiO_4 .



Rysunek 1. Dyfraktogram proszkowy dla próbek Sr_2SiO_4 zsyntezowanych w reakcji z topnikiem SrCl_2 porównany z symulowanymi dyfraktogramami α - Sr_2SiO_4 , β - Sr_2SiO_4 , SrCO_3 , SiO_2 .

Literatura:

1. X.H. Liu, Z. Jiang, J. T. Han, *Adv. Mat. Res.*, **274** (2011), 418-420.
2. L. Zhang, Z. Lu, P. Han, J. Lu, N. Xu, L. Wang, Q. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.* **95** (2012) 3871-3877.

Badania sfinansowane zostały ze środków Wrocławskiego Centrum Badań EIT+ w ramach realizacji projektu "Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach" - NanoMat (POIG.01.01.02-02-002/08) finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (POIG, Poddziałanie 1.1.2).

P-41

ODDZIAŁYWANIA GRUP FOSFORANOWYCH I FOSFONIANOWYCH Z KATIONAMI METALI - WPŁYW NA ROZKŁAD GĘSTOŚCI ELEKTRONOWYCH

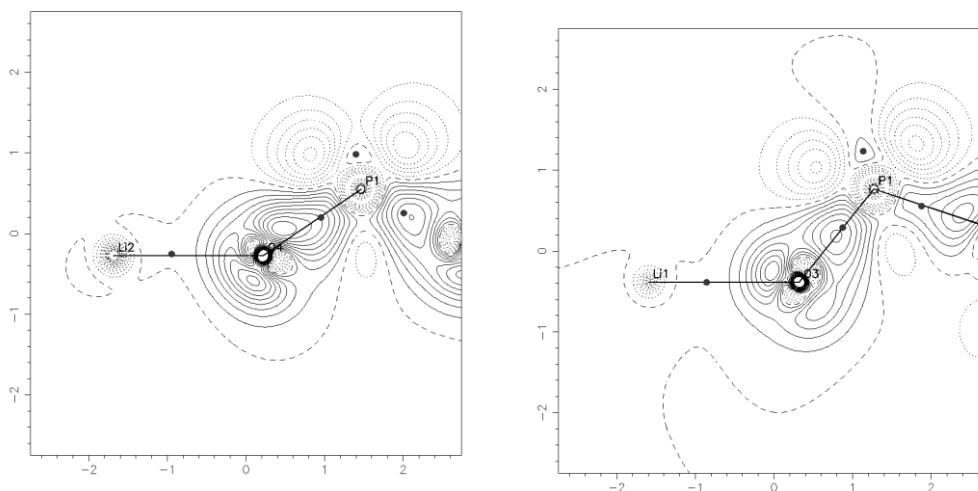
Vasyl Kinzhybalo², Tadeusz Lis¹, Adrian Mermer¹, Przemysław Starynowicz¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, adrian.mermer@chem.uni.wroc.pl

² Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Wiązania atomów tlenu z metalami I i II grupy uważane są za typowo jonowe. W toku naszych badań nad organicznymi fosforanami i fosfonianami zbadaliśmy kilka soli, w których wiązania te występowały [1,2,3].

Zebrane wyniki wskazują na to, że kationy wapnia, potasu i litu wywierają różny wpływ na gęstość elektronową koordynujących do nich atomów tlenu. Największą polaryzację zaobserwować można w przypadku kationów litu, gdzie czytelnie ujawnia się ona nawet na mapach gęstości deformacyjnej [Rys. 1]. Średnia gęstość elektronowa (ρ_c) w punktach krytycznych wiązań to ok. $0.164 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ dla wiązań Li-O, ok. $0.094 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ dla K-O, i $0.202 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ dla Ca-O. Jednak, gdy porówna się rzędy wiązań, zdefiniowane jako $BD=E(r_c)/\rho_c$ gdzie $E(r_c)$ to gęstość energii całkowitej w punkcie krytycznym wiązania, okazuje się, że zaobserwować można różne stopnie jonowości wiązań O-Metal zgodnie z kolejnością Li>K>Ca, na co wskazują odpowiednio malejące średnie wartości BD. Oznacza to, że wiązania Ca-O dwudodatnich kationów wapnia mają mniej jonowy i bardziej kowalencyjny charakter niż K^+ i Li^+ , natomiast w badanej grupie najbardziej jonowe wiązania tworzone są przed kationy litu.



Rys. 1 Mapy deformacyjne w płaszczyznach P-O-Li dla fosforanu fenylu.

Literatura:

1. V. Kinzhybalo, A. Mermer, P. Starynowicz, *Acta Cyst.*, **B69** (2013) 244.
2. A. Mermer, P. Starynowicz, *Acta Cyst.*, **B68** (2011) 625.
3. A. Mermer, P. Starynowicz, *Acta Cyst.*, **B67** (2011) 399.

Autor jest stypendystą w ramach projektu: „Stypendia naukowe dla doktorantów kształcących się na kierunkach uznanych za szczególnie istotne z punktu widzenia rozwoju Województwa Lubuskiego”, Poddziałanie 8.2.2.: Regionalne Strategie Innowacji.

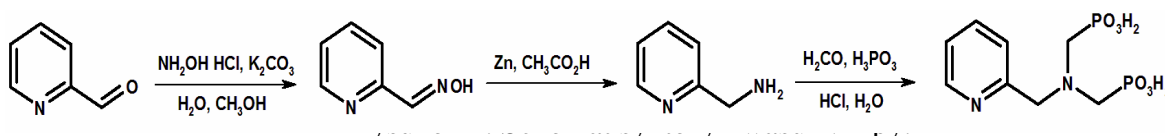
P-42

WŁAŚCIWOŚCI KOORDYNACYJNE I FOTOFIZYCZNE KOMPLEKSU Eu(III) Z PIRYDYNOWĄ POCHODNĄ KWASU AMINODIFOSFONOWEGO

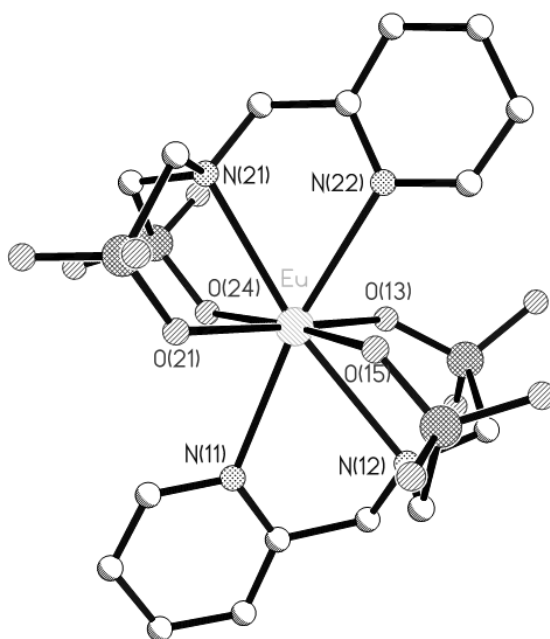
Rafał Janicki,¹ Anna Mondry¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
anna.mondry@chem.uni.wroc.pl, rafal.janicki@chem.uni.wroc.pl

Zsyntezowano kwas N-(metyleno-2-pirydino)-N,N,-di-(metylenofosfonowy) według procedury przedstawionej na Rysunku 1 [1].



Z ligandem tym otrzymano monokryształy kompleksu Eu(III) o wzorze $[C(NH_2)_3]_5[Eu(NP_2py)_2] \cdot 12H_2O$ i strukturze pokazanej na Rysunku 2.



Rysunek 2. Struktura kompleksu Eu(III) z NP2py.

Zbadano właściwości absorpcyjne i emisyjne otrzymanych monokryształów.

Literatura:

1. R. Janicki, *J. Mol. Struct.* **1036** (2013) 35.

P-43

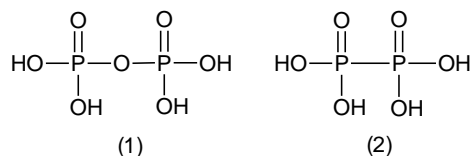
STRUKTURA KRystaliczna SOLI SODOWEJ ESTRU HIPODIFOSFORANOWEGO

Marta Otręba¹, Katarzyna Ślepokura¹, Tadeusz Lis¹, Łukasz Górecki²

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
marta.otreba@chem.uni.wroc.pl

² Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław,

Kwas hipodifosforowy, czyli analog kwasu pirofosforowego, nie zawiera mostka tlenowego pomiędzy atomami fosforu (Rys. 1). Związek ten został odkryty przez Salzera w 1877r. [1], jednak pierwsze struktury krystaliczne jego soli otrzymano dopiero w roku 1964 [2]. Od tego momentu ilość doniesień literaturowych na temat soli i wodorosoli tego kwasu znacznie wzrosła, jednak większość ich właściwości fizycznych jest nieznaną. Jedynie w przypadku soli amonowej $(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ opisano właściwości ferroelektryczne [3].



Rys. 1. Porównanie struktury kwasu pirofosforowego (1) i hipodifosforowego (2).

Prezentowany związek jest solą sodową monoestru hipodifosforanu 2',3'-O-izopropylidenoadenozyny. Ester hipodifosforanu nukleozydu zsyntezowano wykorzystując metodę karbodiimidową [4]. Kryształy soli odpowiednie do badań rentgenograficznych otrzymano przez krystalizację hipodifosforanu izopropylidenoadenozyny z NaOH w stosunku 1:1.

W części asymetrycznej komórki występują dwa aniony estru hipodifosforanowego adenozy (A i B), kationy sodu oraz cząsteczki wody. W obu anionach fragment hipodifosforanowy przyjmuje konformację zbliżoną do naprzemianległej z wartościami kątów torsyjnych O–P–P–O około 60° (synklinalna, gauche) i około 180° (antyperiplanarna). Długości wiązań P–P wynoszą 2.185(7) Å (cząsteczka A) i 2.178(11) Å (cząsteczka B), mieszcząc się w zakresie długości wiązań występujących w kryształach dla soli i wodorosoli tego kwasu. Konformacja jednego z anionów (cząsteczki A) jest stabilizowana dzięki skoordynowanym kationom sodowym. Dwa atomy tlenu leżące przy sąsiednich atomach fosforu, koordynują do jednego atomu sodu. Ponadto terminalny atom tlenu tworzy wiązanie z sąsiednim atomem sodu. Drugi anion hipodifosforanowy (cząsteczki B) nie koordynuje do atomów sodu, ale jest stabilizowany dzięki wiązaniom wodorowym. W strukturze krystalicznej fragmenty hipodifosforanowe tworzą motyw zig-zag rozciągnięty w kierunku [100].

Literatura:

1. T. Salzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **187** (1877) 322.
2. A. Wilson, H. McD. McGeachin, *Acta Cryst.*, **17** (1964) 1352.
3. P. Szklarz, M. Chański, K. Ślepokura, T. Lis, *Chem. Mater.*, **23** (2011) 1082.
4. J. Setondij, P. Remy, G. Dirheimer, J. P. Ebel, *Biochim. Biophys. Acta*, **224** (1970) 136.

P-44

NOWE LUMINOFORY GERMANIANOWE O STRUKTURZE GRANATU DLA BIAŁYCH DIOD LED

Damian Pasiński¹, Jerzy Sokolnicki¹, Eugeniusz Zych¹

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

Przewiduje się, że do końca 2020 roku rynek oświetleniowy będzie w ponad 90% zdominowany przez białe diody LED. Poszukiwanie nowych wydajnych luminoforów, zdolnych do konwersji promieniowania generowanego przez diody oparte na azotku indowo-galowym (InGaN), na promieniowanie o niższej energii jest bardzo istotnym zagadnieniem.

Największe zainteresowanie budzą związki o strukturze granatu, które są dobrymi matrycami dla jonów ziem rzadkich. Najczęściej używanym jest granat glinowo-itrowy domieszkowany jonami ceru (YAG:Ce) [1]. Jednakże generowane światło uzyskane z połączenia diody i tego luminoforu charakteryzuje się wysoką temperaturą barwową, jak również niskim współczynnikiem oddawania barw. Wynika to z faktu, iż związek ten nie emituje w czerwonym zakresie widmowym. Dlatego też istnieje potrzeba badania nowych związków, które będą w stanie sprostać stawianym im wymaganiom [2].

W wyniku syntezy w ciele stałym otrzymano nowe, wydajne luminofory germanianowe $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ i $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$, jak również analogiczne związki, w których część atomów O podstawiono atomami N- $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_6\text{N}_4:\text{Ce}^{3+}$ i $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_6\text{N}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$. Struktura krystaliczna tych związków została potwierdzona badaniami XRD. Zaprezentowane zostaną pomiary fotoluminescencyjne oraz zależności intensywności emisji od temperatury. Oceniona zostanie możliwość zastosowania tych luminoforów w LED-ach emitujących białe światło.

Literatura:

1. G. Fasol, S. Nakamura, *The Blue Laser Diode: GaN Based Blue Light Emitters and Lasers*, Springer, Berlin, **1997**.
2. S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang, *Materials Science and Engineering R*, **71** (2010) 1.

P-45

SYNTEZA I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNYCH KRYSTALICZNEGO FUMARANU EUROPU(III)**Natalia Pawlak, Grażyna Oczko***Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Polska*

Związek został otrzymany w reakcjach:



Kryształy fumaranu europu(III) otrzymano poprzez wolną krystalizację na powietrzu. Zawartość lantanowca określono za pomocą metody atomowego widma emisyjnego ze wzbudzoną plazmą argonową (ICP). Dla otrzymanych kryształów wykonano pomiar dyfraktogramu proszkowego, na podstawie którego stwierdzono izostrukturalność z wcześniej opisanymi [1]. Zarejestrowano elektronowe widma absorpcyjne w temperaturze pokojowej. Przeprowadzono analizę intensywności i przyporządkowano poszczególnym pasmom odpowiednie przejścia 4f-4f. Ponadto wykonano dla kryształu fumaranu europu widma emisyjne oraz wzbudzenia emisji w temperaturze pokojowej i niskiej (77K). W niskotemperaturowych widmach zarówno absorpcyjnych, jak i wzbudzenia emisji obserwowano zanik przejść z pierwszego stanu wzbudzonego $^7\text{F}_1$, obecnych w temperaturze pokojowej.

P-46

ADDUKTY MAŁYCH CZĄSTECZEK ZAWIERAJĄCYCH AZOT Z JONAMI METALI W ZEOLITACH – BADANIA STRUKTURY ELEKTRONOWEJ**Katarzyna Podolska-Serafin, Tomasz Mazur, Piotr Pietrzyk, Zbigniew Sojka***Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków, e-mail:**katarzyna.podolska@uj.edu.pl*

Wiązanie i aktywacja cząsteczek zawierających azot (N-cząsteczek) leżą u podstaw wielu istotnych procesów związanych z katalizą heterogeniczną czy ochroną środowiska. Należy je uwzględnić w badaniach katalizatorów do usuwania tlenków azotu(II) i azotu(I), utleniania NH_3 oraz wiązania i aktywacji gazowego N_2 . Analogiczne procesy znane są i badane w układach biochemicznych, a prezentowane badania przyczyniają się do opisanie mechanizmów podobnych reakcji na bazie materiałów mineralnych. W szczególnym przypadku nośnikami kationów metali przejściowych mogą być zeolity.

W zeolitach kanały o rozmiarach molekularnych zdolne są do akomodacji badanych N-cząsteczek, sterują dyfuzją molekuł, ale również mają zdolność unikalnej stabilizacji reagentów i stanów przejściowych, przyczyniając się do promowania reakcji katalitycznych w kierunku pożądanego produktu. Przypominają w tym aspekcie funkcje enzymów. Zeolity zapewniają równocześnie centra aktywne zarówno mononuklearne jak i dinuklearne, a także tlenkowe klastry manometrycznych rozmiarów. Centra te w kontakcie z gazowymi N-cząsteczkami tworzą wewnątrzkanalowe addukty. Oprócz metod spektroskopowych, jednym z najefektywniejszych narzędzi pozwalających na uzyskanie informacji o strukturze elektronowej takich adduktów są obliczenia DFT. Zastosowana w pracy metoda analizy populacyjnej, bazująca na konstrukcji orbitali naturalnych dla wartościowości chemicznej (NOCV) [1,2] w kombinacji z teorią Zieglera-Rauka (ETS) [3], nazywana analizą ETS-NOCV, pozwala nie tylko na wizualizację przyczynków do gęstości deformacyjnej $\Delta\rho$ (takich jak σ , π , δ) w obrębie wiązania chemicznego, lecz również dostarcza informacji o ich wkładzie energetycznym do całkowitej energii wiązania. Metoda ETS-NOCV pozwala na analizę kanałów przepływu ładunku i spinu pomiędzy reagentami, która prowadzi do ilościowego opisu aktywacji N-cząsteczek, rozumianej jako redystrybucja ładunku i gęstości spinowej (dla paramagnetycznych adduktów) pomiędzy centrum aktywnym i cząsteczką.

W pracy tej przedstawiono wyniki pomiarów spektroskopowych (IR, CW-EPR oraz HYSCORE) oddziaływania jonów niklu(I) z cząsteczkami NO oraz wyniki modelowania molekularnego geometrii i struktury elektronowej kompleksów miedzi(I) i niklu(I) z cząsteczkami diazotu. Wyróżniono przy tym struktury z jednym metalicznym centrum aktywnym prowadzące do powstania adduktów typu η^1 (NO) lub η^2 (N_2) oraz centra z dwoma kationami zdolne do tworzenia mostkowych ligandów typu μ (N_2).

Literatura:

1. M. Mitoraj, A. Michalak, *J. Mol. Model.*, **13** (2007) 347.
2. A. Michalak, M. Mitoraj, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A*, **112** (2008) 1933.
3. T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **46** (1977) 1.

Praca wykonana w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki na podstawie decyzji nr DEC-2013/11/D/ST4/02838

P-47

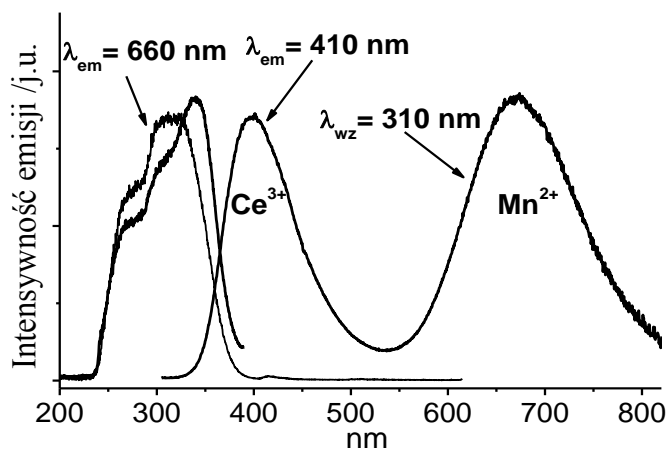
WŁAŚCIWOŚCI LUMINESCENCYJNE $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ DOMIESZKOWANEGO JONAMI Ce^{3+} I Mn^{2+}

Małgorzata Puchalska¹, Eugeniusz Zych¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, e-mail: malgorzata.puchalska@chem.uni.wroc.pl; eugeniusz.zych@chem.uni.wroc.pl

Zsyntetyzowano dwie serie proszków boro-glinianów wapnia $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$: domieszkowanych jonami Ce^{3+} oraz współdomieszkowanych jonami Ce^{3+} i Mn^{2+} i scharakteryzowano ich właściwości strukturalne oraz spektroskopowe. Pomiary metodą XRD wykazały obecność pojedynczej fazy $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ krystalizującej w trygonalnej grupie przestrzennej $R3c(h)$ [1].

Przy wzbudzeniu promieniowaniem UV ($\lambda_{\text{ex}}=310$ nm) $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ i $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ wykazują intensywną luminescencję, odpowiednio, barwy niebiesko-białej i różowej. Widma emisyjne proszków domieszkowanych jonami Ce^{3+} przedstawiają szerokopasmową emisję z maksimum przy około 410 nm, związaną z przejściem $5d \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+} . Zauważono także, że ze wzrostem stężenia Ce^{3+} pasma emisyjne poszerzają się oraz przesuwają w stronę niższych energii. Związane to jest z coraz większym odkształcaniem się lokalnej symetrii aktywatora i w konsekwencji ze zwiększaniem się liczby jonów Ce^{3+} z różną symetrią otoczenia. Współdomieszkowanie jonami Mn^{2+} prowadzi do pojawienia się drugiego szerokiego pasma z maksimum przy 660 nm odpowiadającego przejściu ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ jonu Mn^{2+} (Rysunek 1).



Rysunek 1. Widma emisji i wzbudzenia $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}(3\%), \text{Mn}^{2+}(2\%)$

Czerwona barwa emisji wskazuje, że jony Mn^{2+} znajdują się w otoczeniu oktaedrycznym, co jest w zgodności z danymi krystalograficznymi. Szczegółowa analiza widm wzbudzenia i emisji, a także krzywych zaniku luminescencji wykazała obecność wydajnego transferu energii od jonów Ce^{3+} do jonów Mn^{2+} w $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$.

Podziękowania

Przeprowadzone badania były finansowane przez projekt POIG.01.01.02-02-006/09 współfinansowany przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Innowacyjna Gospodarka. Priorytet I, Zadanie 1.1. Podzadanie 1.1.2.

Literatura:

1. K-S Chang, D.A. Keszler, *Mater. Res. Bull.* **26** (1998) 299.

P-48

ELEKTROPROTYCZNY ROZKŁAD NADTLENKU WODORU NA POWIERZCHNIACH AMORFICZNYCH TLENKÓW

Kamila Sobańska¹, Izabela Sobczak², Piotr Decyk², Piotr Pietrzyk¹, Maria Ziólek², Zbigniew Sojka¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Ingardena 3, 30-060 Kraków

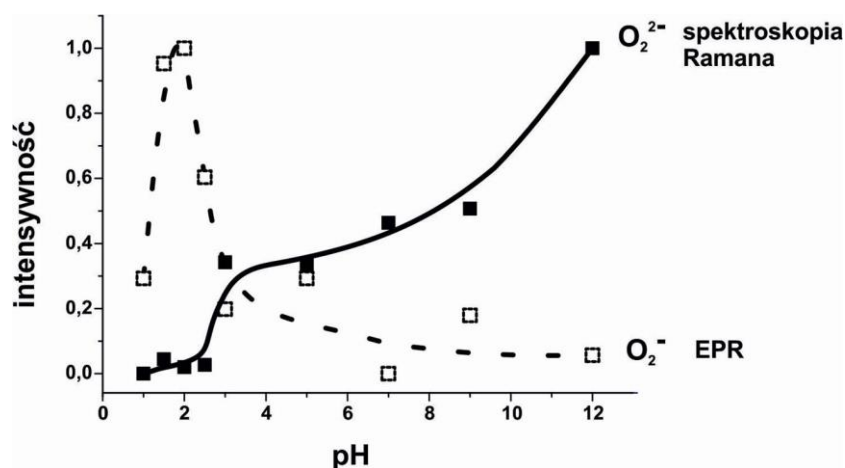
² Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Umultowska 89b, 61-614 Poznań
e-mail: domaradzka@chemia.uj.edu.pl

Nadtlenek wodoru znany jest ze swoich licznych zastosowań. Wykorzystywany jest w różnych gałęziach przemysłu, w katalizie, geochemii, chemii środowiskowej. Jedną z podstawowych ścieżek reaktywności H_2O_2 są procesy redoksove, w wyniku których powstają reaktywne formy tlenu, np. OH^\bullet , OOH^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, O_2^{2-} .

W wyniku rozkładu nadtlenku wodoru w reakcji z amorficznymi Nb_2O_5 i Ta_2O_5 na powierzchni tlenków generowane są rodniki wodorotlenowe, anionorodniki ponadtlenkowe, grupy perokso. Wykorzystane w badaniach materiały poddano charakterystyce spektroskopowej. Badania EPR pozwoliły na identyfikację anionorodników ponadtlenkowych. Wyznaczone parametry hamiltonianu spinowego sugerują tworzenie powierzchniowych kompleksów typu $\text{Nb/Ta(V)}-\text{O}_2^-$. W przypadku tlenku niobu(V) intensywność sygnału EPR bardzo silnie zależy od pH roztworu $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Największe stężenia rodników $\text{O}_2^{\bullet-}$ uzyskano dla $\text{pH} = 2$.

Dzięki wykorzystaniu pułapkowania spinowego z wykorzystaniem 5,5-dimetylo-1-pyrrolino-N-tlenku (DMPO) potwierdzono tworzenie rodników $^\bullet\text{OOH}$ w zawiesinie $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}_2$. W trakcie reakcji amorficznego Nb_2O_5 z roztworem H_2O_2 zawierającym DMPO obserwowano także addukty spinowe z rodnikami OH^\bullet . Wskazuje to na istotne znaczenie elektroprotocycznej równowagi typu $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^- = \text{O}_2^{\bullet-} + \text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$ w procesie rozkładu nadtlenku wodoru na amorficznych powierzchniach tlenkowych.

Powierzchniowe grupy O_2^{2-} badano przy użyciu spektroskopii Ramana. Wraz ze wzrostem pH roztworu zaobserwowano wzrost intensywności pasma 878 cm^{-1} odpowiadającego tym właśnie grupom.



Rysunek 1. Zmiany intensywności sygnału anionorodników ponadtlenkowych oraz grup O_2^{2-} na powierzchni Nb_2O_5 w funkcji pH.

Literatura:

1. C. M. Lousada, A. J. Johansson, T. Brinck, M. Jonsson, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 9533.

P-49

BOROWODORKI JAKO PREKURSORY BORKÓW METALI NA PRZYKŁADZIE Mg i Sc**A. Starobrat^{1*}, W. Wegner^{1**}, T. Jaroń², W. Grochala²**¹ Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa, *e-mail: agnieszka.starobrat@student.uw.edu.pl, **e-mail: ww1@op.pl² CeNT, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa, Poland

Borki metali, ze względu na bardzo wysoką temperaturę topnienia, bardzo mały współczynnik rozszerzalności temperaturowej, stabilność strukturalną oraz korzystne właściwości mechaniczne, są bardzo ważną klasą materiałów funkcjonalnych i znajdują szerokie zastosowanie w technice. Materiały te mogą wykazywać różnorodne właściwości elektryczne i magnetyczne w zależności od składu chemicznego; mogą one być półprzewodnikami (np. YB₄), przewodnikami (np. Ni₂B), nadprzewodnikami (np. słynny MgB₂, T_c = 39 K), oraz dia- (np. LaB₄), para- (np. CeB₆) ferro- (np. TbB₂) i antyferromagnetykami (np. HoB₄).

Borki są zwykle otrzymywane w wysokotemperaturowych procesach z udziałem wolnych pierwiastków, a powłoki z tych materiałów dzięki chemicznemu osadzaniu z fazy gazowej (CVD). Metody te są uciążliwe ze względu na konieczność ogrzewania substratów do temperatur często przekraczających 1000 °C, oraz kosztowną aparaturę.

Rozkład termiczny borowodorków metali, przebiegający w znacznie niższych temperaturach, może być alternatywną drogą syntezy różnorodnych borków, oraz otrzymywania powłok z tych substancji, zgodnie z równaniem reakcji [1,2]:



gdzie M = metal.

Prezentujemy tutaj rezultaty naszych badań dotyczących możliwości otrzymywania nadprzewodzących powłok MgB₂ z Mg(BH₄)₂ i jego organicznych pochodnych, oraz próby uzyskania nowych podwójnych borków skandu z borowodorków mieszanych M[Sc(BH₄)₄], M = Li, Na, K [2].

Uzyskane substancje zostały scharakteryzowane za pomocą szeregu metod fizykochemicznych: spektroskopia FTIR, XPS, proszkowa dyfrakcja rentgenowska, pomiary przewodnictwa w funkcji temperatury.

Literatura:

1. J. A. Jensen, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 1643.
2. L. H. Rude, *et al.*, *Phys. Status. Solidi A*, **208** (2011) 1754.
3. A. Starobrat, *et al.*, praca w przygotowaniu (2014).

P-50

STRUKTURA I SPEKTROSKOPIA ZWIĄZKÓW Eu(II) Z KWASEM (+)-KAMFOROSULFONOWYM

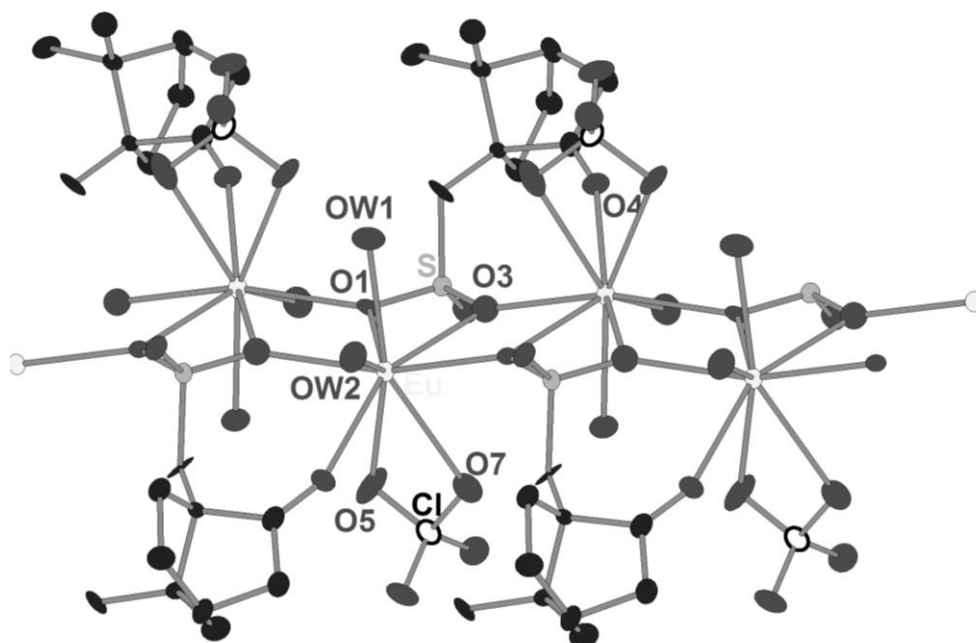
Przemysław Starynowicz

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

e-mail: przemyslaw.starynowicz@chem.uni.wroc.pl

Wstępne badania wskazują, że sulfoniany dwuwartościowego europu, w przeciwieństwie do karboksylanów,¹ mogą być dobrymi luminoforami.² Z tego względu podjęto próby otrzymania innych sulfonianów Eu(II). W tym komunikacie zostaną przedstawione wyniki uzyskane dla kompleksów z kwasem (+)-kamforosulfonowym.

Drogą redukcji elektrolitycznej otrzymano dwa połączenia europu dwuwartościowego z tym ligandem: nadchloran kamforosulfonian Eu(II) i bis(kamforosulfonian) Eu(II). Oba związki są polimerami, w których jony europu połączone są mostkami sulfonowymi. Aniony kamforosulfonowe łączą się z kationami Eu^{2+} zarówno poprzez grupy sulfonowe jak i karbonylowe. Prawdopodobnie obecność tych wiązań powoduje znaczne osłabienie właściwości emisyjnych obydwu związków, wykazujących jedynie słabą luminescencję w temperaturze 77 K.



Rys. 1. Fragment łańcucha polimerycznego w nadchloranie kamforosulfonianie Eu(II).

Literatura:

1. P. Starynowicz, *Polyhedron*, **22** (2003) 2761-2765.
- 2 P. Starynowicz, *Polyhedron*, **50** (2013) 283-288

P-51

OTRZYMYWANIE NANOPROSZKÓW AZOTKU MIEDZI W REAKCJI AMONOLIZY

Robert Szczęsny¹, Edward Szlyk¹, Duncan H. Gregory²

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

² WestCHEM, School of Chemistry, University of Glasgow, G12 8QQ, Glasgow, UK,
Duncan.Gregory@glasgow.ac.uk

W ostatnich latach nastąpił znaczący wzrost zainteresowania azotkiem miedzi(I) (Cu_3N). Związek ten to półprzewodnik o wartościach przerwy wzbronionej między 0,25 a 1,9 eV, krystalizujący w układzie kubicznym typu *anty*- ReO_3 . Ze względu na stosunkowo niewielką trwałość termiczną Cu_3N może znaleźć zastosowanie m.in. jako optyczny nośnik danych oraz jako substrat do otrzymywania nano-kropek i nano-linii miedzi. Azotek miedzi stanowi także istotny komponent układów z zakresu spintroniki, będącej często nazywaną elektroniką przyszłości. Cu_3N otrzymywano dotychczas głównie w postaci filmów z wykorzystaniem metod fizycznych takich jak rozpylanie jonowe (Reactive Magnetron Sputtering) i Plasma Laser Deposition (PLD). Przegląd literatury dowodzi, iż chemiczne metody otrzymywania azotku miedzi nie były dotąd przedmiotem szerszych badań. Znane są tylko pojedyncze doniesienia odnoszące się do procedur chemicznych takich jak spray pyrolysis (SP) oraz CVD. Kolejnymi zastosowanymi metodami otrzymania Cu_3N była reakcja w cieczach nadkrytycznych z użyciem azydku, czy też redukcja z wykorzystaniem długołańcuchowych amin lub alkoholi [1,2,3].

Badania dotyczyły opracowania metody oraz optymalizacji warunków syntezy mikro- i nanocząstek azotku miedzi. Proszki Cu_3N otrzymano w procesie trzyetapowym. Pierwszym etapem było wytworzenie wyjściowych cząstek $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ w reakcji rozkładu mocznika w glikolu etylenowym. Produkt był następnie poddany działaniu NaOH celem wytworzenia cząstek CuO lub $\text{Cu}(\text{OH})_2$, które poddawane były procesowi amonolizy. Obróbkę termiczną prowadzono w temperaturach od 240 do 350 °C otrzymując cząstki azotku o różnej morfologii. Otrzymane proszki analizowano z wykorzystaniem dyfraktometrii proszkowej, mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii IR, Ramana oraz analizy termicznej. Dla poszczególnych produktów wyznaczono wartość przerwy wzbronionej oraz powierzchni właściwej BET.

Literatura:

1. T. Nakamura, H. Hayashi, T. Hanaoka, T. Ebina, *Inorg. Chem.*, **53** (2014) 710.
2. H. Wu, W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 15236.
3. Duncan H. Gregory et al., *Solid State Sciences*, **9** (2007) 907.

Badania zrealizowano dzięki stypendium naukowemu w ramach projektu pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, Program Operacyjny Kapitał Ludzki Ludzki (nr projektu POKL.04.01.01-00-081/10).

P-52

WYTWARZANIE, MORFOLOGIA I WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWE LuPO₄:Eu W FORMIE SPIEKÓW

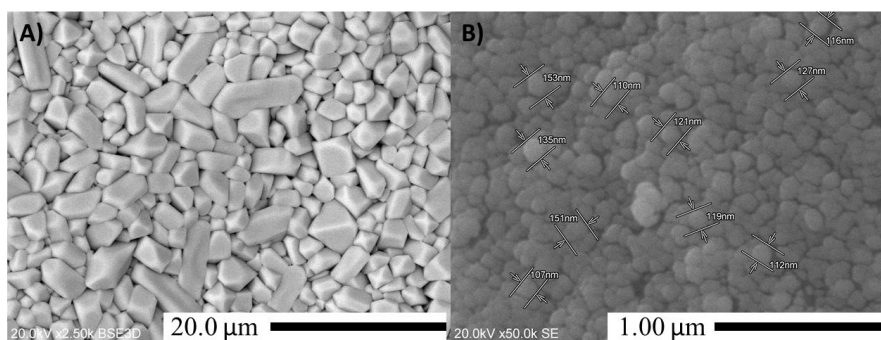
Justyna Zeler¹, Eugeniusz Zych^{1,2}

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
justyna.zeler@chem.uni.wroc.pl, eugeniusz.zych@chem.uni.wroc.pl

² Wrocławskie Centrum Badań EIT+, 147/149 Stabłowicka, 54-066 Wrocław

Krystalizujący w układzie tetragonalnym LuPO₄ jest interesującą matrycą dla scyntylatorów ze względu na korzystne parametry, takie jak wysoka efektywna liczba atomowa (59.73) i gęstość sięgająca 6.53 g/cm³ [1]. Szeroka przerwa energetyczna (8.7 eV) pozwala na efektywną emisję wielu aktywatorów, nawet Ce i Pr, które wykazują szybką luminescencję d→f [2]. Problemem jest brak procedur wytwarzania dostatecznie dużych, przezroczystych kryształów lub spieków ceramicznych.

Skupiono się na syntezie nanorozmiarowych LuPO₄ dotowanych pierwiastkami f-elektronowymi w postaci proszków, które następnie formowano w ceramiki. Proszki, z których zostały wykonane spieki ceramiczne syntezowane były metodą hydrotermalną w temperaturze 230 °C. Dodatkowa obróbka termiczna materiału w 900 °C zdecydowanie zwiększała wydajność foto- i radioluminescencji. Spiekanie tak wytworzonych proszków w próżni w temperaturze 1700 °C pozwoliło na otrzymanie około 95% zagęszczenia ziaren w pastylce. Wielkość ziaren o dobrze zdefiniowanych krawędziach sięgała 2-5 μm. Wysokociśnieniowe spiekanie (8GPa, T=350 °C) wyeliminowało narost ziaren i praktycznie zlikwidowało luki międzyziarnowe, co skutkowało otrzymaniem półprzezroczystych ceramiek o wielkości ziaren 100-150 nm (Rys. 1). Badania fotoluminescencji pokazały, że w niskich temperaturach pomiaru oprócz charakterystycznych przejść absorpcyjnych i emisyjnych Eu³⁺ występują również szerokie pasma, które mogą być efektem częściowej redukcji Eu³⁺ do Eu²⁺. Szczegółowa analiza wyników będzie przedmiotem prezentacji.



**Rysunek 3. Obrazy morfologii przekroju ceramiek LuPO₄:Eu otrzymanych w spiekaniu:
A) wysokotemperaturowym (1700 °C), B) wysokociśnieniowym (8GPa, 350 °C)**

Literatura:

1. V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, V.N. Kolobanov, A. A. Meotishvili, D. G. Permenov, B. I. Zadneprovski, *Radiation Measurements*, **45** (2010) 307.
2. A. Lempicki, A. J. Wojtowicz, *Journal of Luminescence*, **60/61** (1994) 942
Badania sfinansowane zostały ze środków Wrocławskiego Centrum Badań EIT+ w ramach realizacji projektu "Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach" - NanoMat (POIG.01.01.02-02-002/08) finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (POIG, Poddziałanie 1.1.2).

CHEMIA BIONIEORGANICZNA

P-53

ORGANICZNO-NIEORGANICZNE MATERIAŁY HYBRYDOWE JAKO NOŚNIKI NIESTEROIDOWYCH LEKÓW PRZECIWPALNYCH

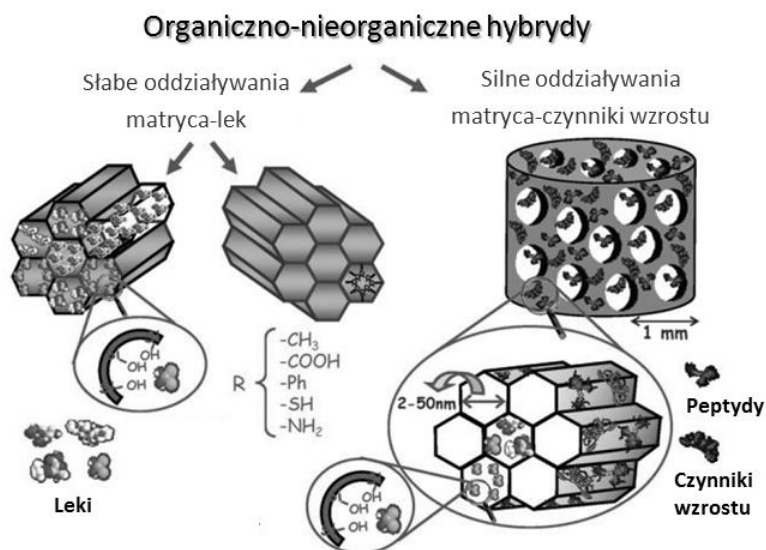
Marta Bałtrukiewicz¹, Łukasz John², Piotr Sobota³

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, marta.baltrukiewicz@chem.uni.wroc.pl

² Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

³ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, piotr.sobota@chem.uni.wroc.pl

Implantacja biomateriałów (syntetycznych lub naturalnych) prowadzi często do powstawania miejscowych stanów zapalnych, co wymaga stosowania środków przeciwbólowych i przeciwzapalnych. Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ) są szeroko stosowane do leczenia takich reakcji zapalnych, jednakże podawane doustnie mogą przyczynić się do powstawania efektów ubocznych. Te niepożądane skutki wynikają często z konieczności stosowania dużych dawek leku, wymaganych do uzyskania poziomu terapeutycznego w miejscu zapalnym. Lokalne systemy dostarczania (DDS – ang. *drug delivery system*) pozwolą na bezpośrednie ukierunkowanie leku do miejsca przeznaczenia, obniżając wysokość dawki, zmniejszając tym samym ryzyko wystąpienia skutków ubocznych [1].



Biokompozyty zostały otrzymane techniką zol-żel w postaci porowatych, bioaktywnych rusztowań (skafoldów ang. *scaffolds*), z wykorzystaniem komponentów organicznych: poli(metakrylanu 2-hydroksyetylu) (HEMA) i etenylotrietoksyilanu (TEVS) oraz czynników funkcjonalizujących. Następnie wprowadzano leki z grupy Niesteroidowych Leków Przeciwzapalnych (NLPZ).

Literatura:

1. M. Vallet-Regi, M. Colilla, B. Gonzalez, Chem. Soc. Rev., **40** (2011): 596-607.

Badania realizowane były w ramach Projektu Badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki NCN Grant PRELUDIUM nr 2012/05/N/ST8/03727

P-54

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKO-CHEMICZNE, AKTYWNOŚĆ ANTYBAKTERYJNA ORAZ ODDZIAŁYWANIE Z DNA NOWYCH KOMPLEKSÓW MIEDZI(I) Z POCHODNYMI CHINOLONÓW

**Aleksandra Bykowska¹, Urszula K. Komarnicka¹, Radosław Starosta¹,
Katarzyna Guz-Regner², Gabriela Płoskońska-Bugla², Małgorzata Jeżowska-Bojczuk¹**

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

² Instytut Genetyki i Mikrobiologii; Zakład Mikrobiologii, Uniwersytet Wrocławski,
S. Przybyszewskiego 63, 51-148 Wrocław

Narastająca oporność mikroorganizmów na leki została uznana przez WHO za jedno z największych zagrożeń zdrowotnych początku XXI wieku [1]. Lekooporność jest zjawiskiem rozwijającym się niezwykle intensywnie, dlatego bardzo istotne jest poszukiwanie nowych terapeutyków mogących w skuteczny sposób hamować wzrost mikroorganizmów [2]. W ostatnich latach rozwinęły się badania nad związkami kompleksowymi jako potencjalnymi lekami, które częstokroć charakteryzują się lepszymi właściwościami biologicznymi niż wolne ligandy. Proces koordynacji może też skutkować pojawieniem się nowej aktywności biologicznej [3, 4].

Zsyntezowano dwa kompleksy miedzi(I) z fosfinowymi pochodnymi antybiotyków chinolonowych. Chinolony, ze względu na obecność grupy karboksylowej i karbonylowej w ich cząsteczkach, są ligandami chętnie wiążącymi jony metali. W naszych badaniach ligandami są zmodyfikowane strukturalnie antybiotyki chinolonowe – ciprofloksacyna (HCp) i norfloksacyna (HNr), które zostały przekształcone w fosfiny (PCp i PNr) [5, 6]. To przekształcenie, dostarczając atom fosforu jako dodatkowe ugrupowanie donorowe, daje możliwość poszerzenia grupy metali mogących koordynować do danej cząsteczki. Kompleksy otrzymano w wyniku reakcji jodku miedzi(I) z odpowiednią fosfiną (PCp lub PNr) oraz ligandem pomocniczym 2,9-dimetylo-1,10-fenantroliną (dmp). Dla obu z nich wyznaczono aktywność przeciwbakteryjną oraz przeciwgrzybiczą. Wykazano, że kompleksy (podobnie jak ich fosfiny) są zdolne do hamowania wzrostu bakterii przy stosunkowo niskich stężeniach. Ich utworzenie skutkuje ponadto pojawieniem się aktywności przeciwgrzybiczej. Określono także zdolność $\text{CuI}(\text{dmp})\text{PCp}$ oraz $\text{CuI}(\text{dmp})\text{PNr}$ do oddziaływania z DNA. Oba kompleksy generują jednoniciowe cięcia plazmidu, których efektywność rośnie wraz ze wzrostem ich stężenia. Wynik ten może być skorelowany ze zdolnością tych związków do interkalacji pomiędzy komplementarne pary zasad azotowych łańcucha DNA, co zostało potwierdzone badaniami spektroskopowymi.

Literatura:

1. World Health Organization. Antimicrobial resistance: global report on surveillance 2014
2. P. J. Michael, *et al*, *Clinical Microbiology Reviews*, **26** (2013) 792-821.
3. V. Uivarosi, *Molecules*, **18** (2013) 11153-11197.
4. Y. Wang, *et al*, *Journal of Coordination Chemistry*, **63** (2010) 1-14.
5. A. Bykowska, *et al*, *Polyhedron*, **60** (2013) 23-29.
6. A. Bykowska, *et al*, *New Journal of Chemistry*, **38** (2014) 1062-1071.

KOMPLEKSY MIEDZI(I) Z FOSFINOWĄ POCHODNĄ SPARFLOKSACYNY

Urszula K. Komarnicka¹, Radosław Starosta¹, Katarzyna Guz-Regner²,
Gabriela Płoskońska-Bugla², Agnieszka Kyzioł³, Małgorzata Jeżowska-Bojczuk¹

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

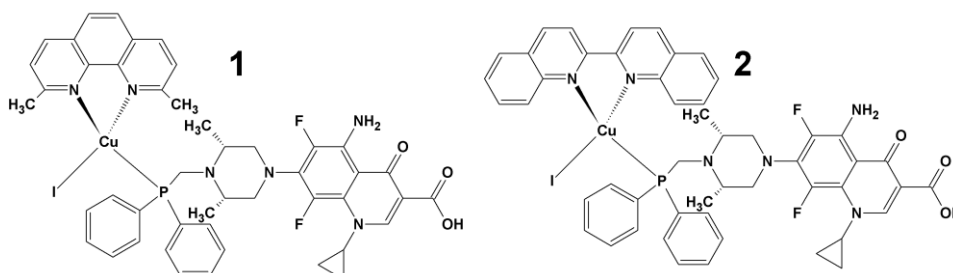
² Instytut Genetyki i Mikrobiologii; Zakład Mikrobiologii, Uniwersytet Wrocławski,
S. Przybyszewskiego 63, 51-148 Wrocław

³ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Oporność na leki jest rosnącym zjawiskiem i stanowi poważny problem dla zdrowia publicznego [1-2]. Dlatego też niezbędne są poszukiwania nowych środków terapeutycznych o właściwościach przeciwbakteryjnych [3]. Fluorochinolony (FQs) należą do najczęściej ordynowanych antybiotyków na świecie i są stosowane do leczenia wielu infekcji bakteryjnych, a także w terapiach przeciwnowotworowych [4]. Niestety, od ponad dwudziestu lat obserwuje się znaczny wzrost liczby szczepów opornych na FQs [5].

W celu ominięcia mechanizmów oporności i poprawy właściwości biologicznych FQs, poddano modyfikacji sparfloksacynę, antybiotyk 3-ciej generacji. Zsyntezowano niejonowe kompleksy jodku miedzi(I) z neokuproiną (**1**) / kuproiną (**2**) i fosfinową pochodną sparfloksacyiny. Fosfiny i ich kompleksy z różnorodnymi jonami metali wykazują bowiem właściwości przeciwbakteryjne, przeciwnowotworowe oraz przeciwartretyczne [5-6]. Do pełnego opisu właściwości fizykochemicznych kompleksów **1** i **2**, wykorzystano szereg metod spektroskopowych: MS, IR, NMR, UV-Vis i spektroskopię emisyjną.

Wykazano, że otrzymane związki charakteryzują się wysoką cytotoksycznością wobec mysiego raka okrężnicy (CT26) (**1**: $IC_{50} = 6,87 \pm 0,58 \mu M$, **2**: $IC_{50} = 48,90 \pm 2,01 \mu M$) oraz ludzkiego gruczolakoraka płuc (A549) (**1**: $IC_{50} = 11,45 \pm 0,63 \mu M$, **2**: $IC_{50} = 62,16 \pm 1,02 \mu M$), dużo wyższą niż cytotoksyczność wyjściowego leku i jego fosfinowej pochodnej. Badania przeprowadzone na szczepach referencyjnych bakterii takich jak *S. aureus*, *E. coli*, *K. pneumoniae* oraz *P. aeruginosa* pokazują, że badane kompleksy niejednokrotnie charakteryzują się wyższą aktywnością przeciwbakteryjną niż sparfloksacyna.

**Literatura:**

1. S.S. Costa, *et al*, *Antibiotics*, **2** (2013) 83-99.
2. S.S. Costa, *et al*, *The Open Microbiology Journal*, **7** (2013) 59-71.
3. P. J. Michael, *et al*, *Clinical Microbiology Reviews*, **26** (2013)792–821.
4. G.S. Son, *et al*, *Journal of the American Chemical Society*, **120** (1998) 6451-6457.
5. K.J. Aldred, *et al*, *Biochemistry*, **53** (2014) 1565–1574.
6. A. Bykowska, *et al*, *New Journal of Chemistry*, **38** (2014) 1062.

P-56

KOMPLEKSY MIEDZI(II) Z *NEB*-KOLOSTATYNĄ I JEJ ANALOGIEM Z MUTACJĄ PUNKTOWĄ (P4A). STRUKTURA, TRWAŁOŚĆ, APOPTOZA**Mariola Kuczer¹, Agnieszka Matusiak¹, Elżbieta Czarniewska², Grzegorz Rosiński²,
Teresa Kowalik-Jankowska¹**¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
mariola.kuczer@chem.uni.wroc.pl² Zakład Fizjologii i Rozwoju Zwierząt, Instytut Biologii Eksperymentalnej, Uniwersytet Adama
Mickiewicza, Umultowska 89, 61-614 Poznań

Neb-kolostatyna została odkryta podczas izolacji *Neb*-TMOF z jajnika *Neobellieria bullata* [1]. Peptyd ten o sekwencji aminokwasowej SIVPLGLPVPVIGPIVVGPR oraz jego analog z mutacją punktową (P4A) zostały zsyntezowane, a ich kompleksy z jonami miedzi (II) zbadano potencjometrycznie, spektroskopowo (UV-VIS, CD, EPR) i spektrometrycznie (MS). Aminowy atom azotu –NH₂ reszty seryny S¹ jest miejscem kotwiczącym jony miedzi(II) w pH ~ 4. Wraz ze wzrostem pH kolejne amidowe atomy azotu koordynują jony Cu(II). W pH 7.5-8.0 *Neb*-kolostatyna wiąże jony metalu z utworzeniem wiązania 3N {NH₂, 2N⁻, CO}. Reszta aminokwasowa proliny P⁴ przerywa wiązanie kolejnego amidowego atomu azotu i kompleks 4N {NH₂, 3N⁻} nie jest obecny w roztworze. Przy pH 8.0 analog (P4A) *Neb*-kolostatyny tworzy z jonami miedzi(II) kompleks 4N {NH₂, 3N⁻}. Wyniki potencjometryczne i spektroskopowe nie potwierdzają stabilizującej roli reszty seryny S¹. Brak jest oddziaływania hydroksylowej grupy S¹ z jonami Cu(II). Przy pH ~ 8.0 jony miedzi(II) zmieniają drugorzędową strukturę peptydów w porównaniu do peptydów bez jonów miedzi(II). Widma CD sugerują, że w nieobecności jonów miedzi(II) w pH równym 8.0 peptydy przyjmują strukturę nieuporządkowaną z zaznaczoną strukturą β-kartki. Natomiast w obecności jonów metalu przyjmują strukturę α-helisy i β-kartki.

Zbadano również indukcję apoptozy przez ligandy i ich kompleksy z jonami miedzi(II) w pH 7.4 *in vivo* w hemocytach *Tenebrio molitor*. Stopień aktywacji kaspaz w hemocytach *T. molitor* zależy od podanego związku. Kompleks Cu(II)-*Neb*-kolostatyna wykazuje o 87% wyższy efekt pro-apoptyczny w porównaniu do *Neb*-kolostatyny. Najbardziej aktywny w pH fizjologicznym jest kompleks Cu(II) z kolostatyną z mutacją punktową (P4A). Kompleksy miedzi(II) z *Neb*-kolostatyną i jej analogiem wykazały silniejszą pro-apoptyczną aktywność w porównaniu do peptydów bez jonów miedzi(II).

Literatura:

1. D. Bylemans, P. Proost, B. Samijn, D. Borovsky, L. Grauwels, R. Huybrechts, J. van Damme, J. van Beeumen, A. de Loos, *Eur. J. Biochem.*, **228** (1995) 45-49.

P-57

KOMPLEKSY MIEDZI(II) Z POCHODNYMI ALLOFERONU 1 ZAWIERAJĄCYMI DWIE RESZTY HISTYDYNOWE STRUKTURA, TRWAŁOŚĆ, APOPTOZA

Agnieszka Matusiak¹, Mariola Kuczer¹, Elżbieta Czarniewska², Grzegorz Rosiński²,
Teresa Kowalik-Jankowska¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
agnieszka.matusiak@chem.uni.wroc.pl

² Zakład Fizjologii i Rozwoju Zwierząt, Instytut Biologii Eksperymentalnej, Uniwersytet Adama
Mickiewicza, Umultowska 89, 61-614 Poznań

Alloferon 1 jest peptydem o sekwencji aminokwasowej H¹GVS⁶GH⁶GQH⁹GVH¹²G. Został on wyizolowany z hemolimfy larwy *Calliphora vicina* zainfekowanej uprzednio bakteriami [1]. Podobnie jak interferony alloferon posiada terapeutyczne zastosowanie w stosunku do chorób wirusowych i onkologicznych. Badania przedkliniczne wykazały, że jest on praktycznie nietoksyczny, nie posiada właściwości teratogennych, embriotoksycznych i mutagennych [1]. Wiele jonów metali zmienia strukturę naturalnych i syntetycznych oligopeptydów, jednocześnie wpływając na ich aktywność biologiczną. Jak wykazały badania alloferon powoduje apoptozę hemocytów *Tenebrio molitor* [2]. Na proces apoptozy komórek kręgowców i bezkręgowców wpływają także metale ciężkie [3].

Kompleksy jonów miedzi(II) z alloferonem 1 o mutacjach punktowych (H6,9A), (H6,12A) i (H9,12A) zbadano potencjometrycznie, spektroskopowo (UV-VIS, CD, EPR) oraz spektrometrycznie (MS). W szerokim zakresie pH 4.5-7.5 w roztworze dominuje kompleks 3N o koordynacji jonów miedzi(II) {NH₂,N_{im}-H¹,N_{im}-H^{6,9lub12}}. W fizjologicznym zakresie pH w roztworze obecne są dwa kompleksy będące w równowadze CuL i CuH₁L. W kompleksie CuH₁L jony metalu są koordynowane przez trzy atomy azotu 3N {NH₂,N⁻,CO,N_{im}-H^{6,9lub12}}. Deprotonacja i koordynacja pierwszego azotu amidowego jest przesunięta do wyższych wartości pH przez koordynację pierwszej reszty histydyny H¹ z utworzeniem wiązania typu histaminy {NH₂,N_{im}-H¹}. Reszty histydyny H⁶, H⁹ i H¹² koordynują w kompleksie CuL jony Cu(II) z utworzeniem makrochelatu.

Zbadano indukcję apoptozy *in vivo* przez badane ligandy i ich kompleksy z miedzią(II) w komórkach hemocytów *T. molitor*. Wyniki biologiczne wskazują, że Allo(H6,9A), Allo(H6,12A) oraz Cu(II)-Allo(H9,12A) charakteryzują się niższą aktywnością pro-apoptyczną w porównaniu do alloferonu 1. Kompleksy miedzi(II) z Allo(H6,9A) i Allo(H6,12A) były praktycznie nieaktywne. Otrzymane wyniki mogą sugerować ważną rolę reszt histydynowych H¹ i H⁶ w aktywności biologicznej kompleksów miedzi(II) z alloferonem. Reszty te tworzą z jonami miedzi(II) makrochelat [4,5].

Literatura:

1. S. Chernysh, S.I. Kim, G. Bekker, V.A. Pleskach, N.A. Filatova, V.B. Anikin, V.G. Platonov, P. Bulet, *PNAS*, **99** (2002) 12628-12632.
2. M. Kuczer, E. Czarniewska, G. Rosiński, *Regil. Pept.*, **183** (2013) 17-22.
3. S.S.Habbeebu, J. Liu, C.D. Klaassen, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **149** (1998) 203-209.
4. M. Kuczer, M. Błaszak, E. Czarniewska, G. Rosiński, T. Kowalik-Jankowska, *Inorg. Chem.*, **52** (2013) 5951-5961.
5. A. Matusiak, M. Kuczer, E. Czarniewska, G. Rosiński, T. Kowalik-Jankowska, *J. Inorg. Biochem.*, **138** (2014) 99-113.

P-58

WPŁYW WIĄZANIA JONÓW MIEDZI(II) NA STRUKTURĘ KOLISTYNY ORAZ ZDOLNOŚĆ DEGRADACJI KWASÓW NUKLEINOWYCH PRZEZ TEN ANTYBIOTYK

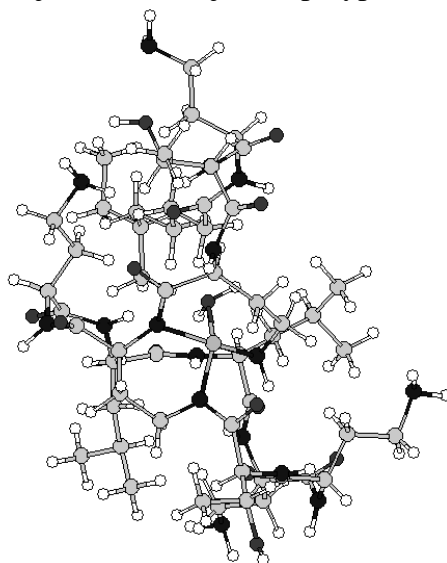
**Kamila Stokowa-Sołtys¹, Jerzy Ciesiołka², Jan Wrzesiński², Aleksandra Kasprowicz²,
Małgorzata Jeżowska-Bojczuk¹**

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

³ Instytut Chemii Bioorganicznej, PAN, ul. Z. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań

Kolistyna (polimyksyna E) to cykliczny antybiotyk lipodekapeptydowy, należący do grupy antybiotyków syntetyzowanych nierybosomalnie. W ostatnim czasie kolistyna zdobyła „złą sławę” jako antybiotyk zbyt często aplikowany przez hodowców w celu szybkiego zwiększenia masy ciała drobiu i trzody chlewnej. Konsekwencją tego jest nie tylko wytwarzająca się w organizmach konsumentów oporność na ten antybiotyk, ale także wykazana przez nas potencjalna możliwość koordynacji jonów metali oraz wysoka zdolność do degradacji kwasów nukleinowych przez kolistynę w formie nieskompleksowanej i skompleksowanej z jodem miedziowym.

W przypadku kompleksu obserwuje się mniej produktów degradacji RNA, niż dla wolnego antybiotyku. Wynik ten jest „odwrotny” od obserwowanego dla uszkodzeń DNA, w których generowaniu bardziej efektywny jest kompleks. Prawdopodobnie przyczyną tych różnic jest odmienny mechanizm degradacji obu kwasów nukleinowych. Degradacja DNA przez kompleks związana jest z powstawaniem wolnych rodników, podczas gdy degradacja RNA może mieć charakter hydrolityczny, podobnie jak ma to miejsce w przypadku bacytracyny [1, 2].



Model strukturalny kompleksu Cu^{2+} -kolistyna w roztworze wodnym o pH 7.8.

Literatura:

1. J. Ciesiołka, M. Jeżowska-Bojczuk, J. Wrzesiński, K. Stokowa-Sołtys, J. Nagaj, A. Kasprowicz, L. Błaszczuk, W. Szczepanik, *Biochim. Biophys. Acta - General Subjects* 1840 (2014) 1782.
2. J. Ciesiołka, M. Jeżowska-Bojczuk, J. Wrzesiński, J. Nagaj, K. Stokowa-Sołtys, A. Kasprowicz, L. Błaszczuk, W. Szczepanik, zgł. pat. PCT/IB2012/055059.

P-59

ODDZIAŁYWANIE JONÓW ZN(II) Z N,N-PODSTAWIONYMI POCHODNYMI KWASU AMINOMETANO-1,1-DIFOSFONOWEGO

Magdalena Szpak^a, Barbara Kurzak^a, Ewa Matczak-Jon^b, W. Goldeman^b

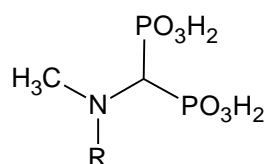
^a Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, Oleska 48, 45-052 Opole

^b Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Bisfosfoniany to grupa różnorodnych związków, analogów nieorganicznego pirofosforanu, które posiadają stabilne, nie ulegające hydrolizie wiązanie P–C–P. Ich cechą charakterystyczną jest silne powinowactwo do jonów metali. Najbardziej aktywne związki tej klasy stosowane są w leczeniu chorób związanych z zaburzeniami metabolizmu wapnia już od ponad 40 lat, pomimo tego dopiero w końcu ubiegłego wieku odkryto, że kluczowym enzymem hamowanym przez bisfosfoniany zawierające atom/atomy azotu w grupie bocznej (NBP), jest magnezo-zależny enzym szlaku miewalonianu - syntaza FPPS. Pozwoliło to na zrozumienie molekularnego mechanizmu działania bisfosfonianów jednak do dnia dzisiejszego nie zostało wyjaśnione, dlaczego niewielkie modyfikacje w strukturze cząsteczki mogą powodować duże zmiany w jej właściwościach fizykochemicznych, biologicznych i parametrach toksykologicznych.

Począwszy od lat pięćdziesiątych dokonano szeregu odkryć, stwierdzając udział cynku w bardzo wielu procesach życiowych organizmu. Enzymy zawierające jon cynku(II) w swoim centrum aktywnym są powszechne w naturze (wyizolowano ponad 200 enzymów z różnych źródeł) i pełnią znaczącą rolę w różnorodnych przemianach ustrojowych. Najczęściej rola cynku sprowadza się do wiązania substratu i jego aktywacji w pożądanej reakcji.

Celem pracy jest zaprezentowanie wyników badań równowagowych w roztworach wodnych dla serii układów zawierających jony cynku(II) i różniące się strukturalnie N,N-podstawione pochodne kwasu aminometano-1,1-difosfonowego, których wspólną cechą jest obecność podstawnika metylowego na atomie azotu (schemat 1).



R = podstawnik alkilowy,
cykloheptyl, Ph(CH₂)_n n = 1-3

Schemat 1

Do zbadania równowag kompleksowania i wyznaczenia wartości stałych trwałości zastosowano metodę miareczkowania pH-metrycznego oraz spektrometrię mas ESI-MS. W pracy określono rodzaj form występujących w badanych układach, wyznaczono stałe trwałości oraz przedyskutowano sposób koordynacji analizowanych ligandów do jonów Zn(II).

Literatura:

1. R. G. G. Russel, *Bone*, **49** (2011) 2.
2. E. Matczak-Jon, B. Kurzak, W. Sawka-Dobrowolska, P. Kafarski, B. Lejczak, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, (1996) 3455.

P-60

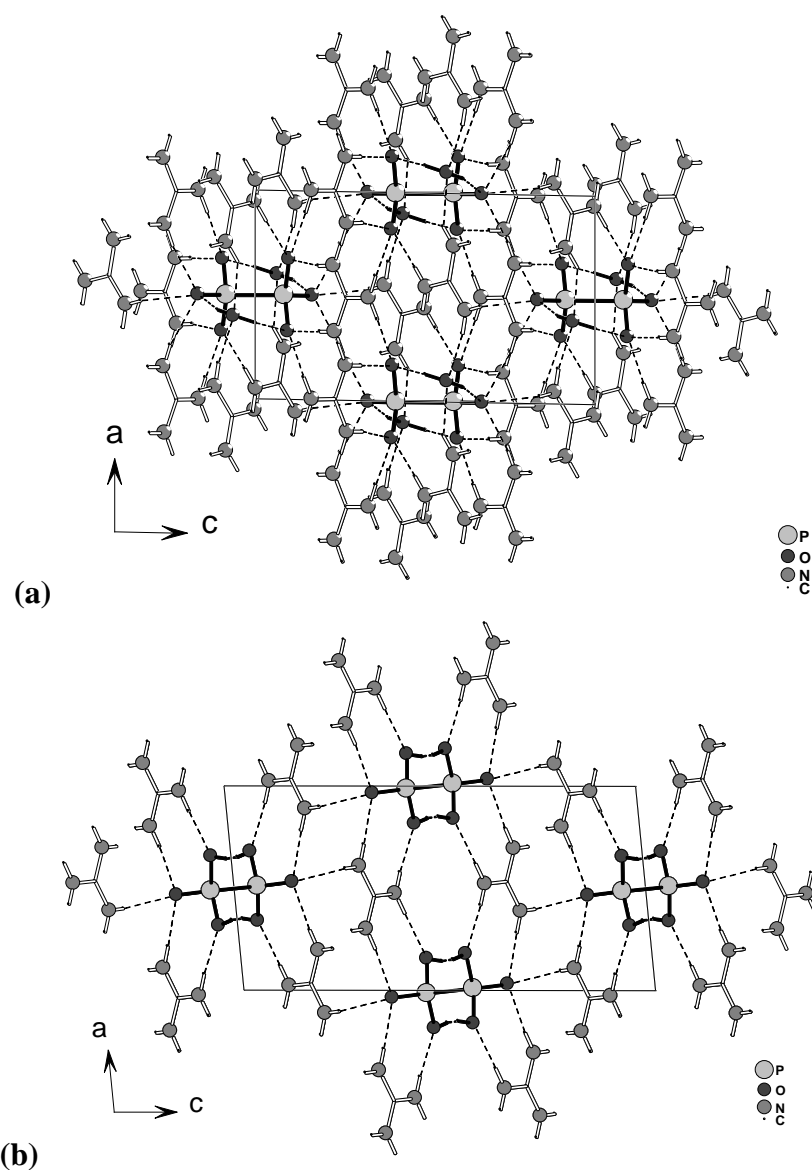
HIPODIFOSFORANY GUANIDYNY

Vasyl Kinzhybalo

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław,
kinzhybalo@gmail.com*

Sole guanidyny są szeroko badane ze względu na występowanie w tych związkach strukturalnych przemian fazowych o charakterze ferroicznym.

W wyniku reakcji węgla guanidyny z kwasem hipodifosforowym otrzymano dwa nowe związki o składzie: $[C(NH_2)_3]_4(P_2O_6) \cdot 2H_2O$ (I) i $[C(NH_2)_3]_2(H_2P_2O_6)$ (II) (Rys. 1). Badania strukturalne i spektroskopowe zostaną przedstawione.



Rys. 1. Rzut upakowania w kryształach (a) I i (b) II.

Podziękowania

Badania współfinansowane z grantu wewnętrznego INTiBS, PAN

P-61

BADANIE SORPCJI KOMPLEKSÓW Zn(II) Z GLDA NA JONICIE LEWATIT MK 51

Irmina Pańczuk-Figura¹, Dorota Kołodyńska², Zbigniew Hubicki³

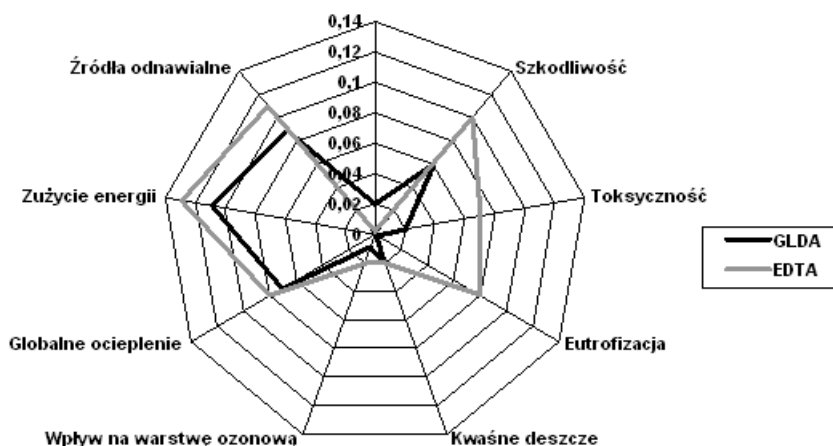
¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, irmina.figura@wp.pl

² Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, kolodyn@poczta.onet.pl

³ Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, zbigniew.hubicki@poczta.umcs.lublin.pl

W przedstawionej pracy zbadano proces sorpcji kompleksów jonów Zn(II) z kwasem glutamino-N,N-dioctowym (GLDA), wykorzystując makroporowaty, słabo zasadowy jonit Lewatit MK 51 z polialkoholowymi grupami funkcyjnymi.

GLDA jest jedynym z grupy biodegradowalnych czynników kompleksujących nowej generacji, który w porównaniu z innymi tego typu kompleksonami w pełni zasługuje na określenie mianem „zielonej” alternatywy [1]. Czynnikiem ten, znany pod handlową nazwą Dissolvine GL-83 w 86 % oparty jest na substancjach naturalnych, gdyż otrzymywany jest z biomasy. Porównanie wpływu EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy) i GLDA na środowisko przyrodnicze przedstawiono poniżej:



Ponadto, GLDA charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w całym zakresie pH i wysoką stabilnością termiczną [2, 3]. W przedstawionej pracy analizowano szybkość sorpcji jonów Zn(II) w zależności od czasu kontaktu faz oraz od jego początkowego stężenia. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej. Do opisu parametrów sorpcji badanych jonów, zastosowano kinetyczny model pseudo pierwszego i pseudo drugiego rzędu oraz dyfuzji międzycząstkowej, zaś do wyznaczenia parametrów adsorpcyjnych równanie Langmuira i Freundlicha. Badania prowadzono w obecności jonów interferujących takich jak Cl^- , NO_3^- i SO_4^{2-} . Pomiary stężenia roztworów wykonywano metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA).

Literatura:

1. Boróen T., Ludvig K., Andersson K., Seetz J., SOFW Journal, 10 (2009) 2.
2. Siegert W. SOFW Journal, 1 (2008) 38.
3. Seetz J., Soap, Perfumery and Cosmetisc, 4 (2007) 75.

P-62

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE ZWIĄZKÓW MANGANU Z 2-METOKSYETANOLEM

Maria Sobocińska, Józef Utko, Tadeusz Lis

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, e-mail: sobocinska.maria@gmail.com

Otrzymano trzy wielordzeniowe kompleksy manganu z ligandami 2-metoksyetanolanowymi: $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{O}_4][\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Cl}_{10}(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1), $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{O}_4][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (2), $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_6]$ (3).

Struktury krystaliczne zostały wyznaczone na podstawie badań rentgenograficznych. Ponadto dla związku 3 prezentującego topologię typu „butterfly” wykonano pomiary podatności magnetycznej w stałym i zmiennym polu magnetycznym, co pozwoliło stwierdzić, że molekula w stanie podstawowym ma spin $S = 9$.

Kompleks 1 krystalizuje w układzie jednoskośnym w typie grup przestrzennych $P2_1/c$. Część asymetryczna komórki elementarnej składa się z dwudodatniego kationu $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{O}_4]^{2+}$, dwuujemnego anionu $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ oraz pół cząsteczki 2-metoksyetanolu. Kation zawiera rdzeń zbudowany z 10 atomów manganu, tworząc „supertetraedr” (*ang. supertetrahedron*) [1]. W przypadku związku 2 (układ jednoskośny, typ grupy przestrzennej $P2_1$) w części asymetrycznej komórki elementarnej w kryształach znajdują się dwa kationy $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{O}_4]^{2+}$, dwa aniony $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ a także cząsteczki rozpuszczalnika. Struktura rdzenia $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Cl}_4\text{O}_4]^{14+}$ w obu kationach jest taka sama jak w związku 1. Również posiadają one identyczną liczbę ligandów 2-metoksyetanolanowych, lecz różnią się ich orientacją w przestrzeni. Grupy metylowe trzech ligandów przyłączonych do wierzchołkowego atomu Mn(II) pokazują prawo- lub lewoskrętność wokół trójkratnej osi tetraedru. Związek kompleksowy 3 krystalizuje w układzie jednoskośnym w typie grup przestrzennych $P2_1/c$. Należy on do rodziny związków o metalicznym czterordzeniu w kształcie dikubanu pozbawionego dwóch naprzeciwległych wierzchołków. W literaturze taka struktura molekularna nazywana jest „butterfly” ze względu na kształt związku przypominający posturę motyla, w której atomy Mn(III) wyznaczają „tułów”, zaś atomy Mn(II) stanowią fragment „skrzydeł”. Badania magnetyczne wykazały, że w niskiej temperaturze dominujące są oddziaływania ferromagnetyczne. Używając programu MAGPACK [2] i następującego hamiltonianu:

$$\hat{H} = -2J_1 \left| \hat{S}_1 \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \hat{S}_3 + \hat{S}_3 \hat{S}_4 \right| - 2J_2 \left| \hat{S}_2 \hat{S}_4 \right| - 2J_3 \left| \hat{S}_1 \hat{S}_3 \right|$$

uzyskano: $J_1 = 1.2 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 4.0 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -0.15 \text{ cm}^{-1}$.

Literatura:

1. J. Utko, A. B. Canaj, C. J. Milios, M. Sobocińska, T. Lis, *Inorg. Chem. Commun.*, **45** (2014) 71,
2. J. J. Borr'as-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.*, **22** (2001) 985.

**ALFABETYCZNY SPIS
AUTORÓW STRESZCZEŃ**

A

Adach A., 93
Adamczuk A., 115
Al-Salahi W., 81
Amirkhanov V.M., 121
Andrzejewski A., 125
Arendt A., 82

B

Bałanda M., 72
Bałtrukiewicz M., 143
Barbasiewicz M., 51
Barszcz B., 47, 58
Barwiołek M., 55, 116
Basiak D., 94
Bereta T., 95
Białońska A., 66
Bielańska E., 37
Biernacka M., 96
Bieza M., 117
Bolek P., 118
Boster K., 83
Boulon G., 117
Brach K., 69
Bronisz R., 66
Bukowska A., 83
Bukowski W., 83
Bykowska A., 144

C

Choraży Sz., 59, 65
Cichos J., 41
Ciesiołka J., 148
Cristóvão B., 122
Cyrański M.K., 71
Czajkowski R., 74
Czarnecki B., 59
Czarniewska E., 146, 147
Czeluśniak I., 33

D

Daszkiewicz M., 93
Decyk P., 136
Desjacques Ch., 75
Dobosz J., 34
Drağ-Jarżabek A., 123
Drelinkiewicz A., 35, 37
Dresner J., 126
Dzeikala A., 44

E

Ejfler J., 90

F

Fińczyk K., 120
Fijałkowski K. J., 68, 71, 102, 103
Fitta M., 72
Flaga S., 83

G

Gawryszewska P., 121
Gerasymchuk Y., 70
Gerus A., 97
Gładysz-Płaska A., 119, 126
Goldeman W., 149
Gordel M., 69
Górecki Ł., 131
Grabias E., 119, 126
Gregoliński J., 54, 104
Gregory D.H., 139
Grochala W., 68, 71, 102, 103, 137
Grodzka A., 98
Gryboś J., 67
Grzybek G., 98
Gudyka S., 84, 98
Gulia N., 82, 99, 105
Gurgul J., 37
Guyot Y., 117
Guz-Regner K., 144, 145
Guzik M., 117

H

Handzlik J., 33
Hilczer A., 125
Hodorowicz M., 47, 58
Hreniak D., 70
Hubicki Z., 124, 151
Hull S., 34

I

Indyka P., 67
Inger M., 98

J

Jabłońska-Wawrzycka A., 47
Jakubek T., 36
Janeta M., 100
Janicki R., 56, 130
Jaroń T., 68, 71, 102, 137
Jarzynka P., 74
Jerzykiewicz L., 96, 121, 123
Jeziarska J., 47
Jeżowska-Bojczuk M., 144, 145, 148
Jędrzkiewicz D., 90
John Ł., 100, 123, 143

K

Kaczmarczyk J., 67
Kalemba-Jaje Ż., 35
Karbowski M., 41
Kaspera W., 36
Kasprowicz A., 148
Kasprzycka E., 121
Khavryuchenko O.V., 58
Kinzhybalo V., 101, 125, 129, 150
Klekotko M., 69
Kłak J., 122
Kobyłka M., 127
Kochel A., 52
Kocięcka P., 85

- Kołkowski R., 69
Kołodzyńska D., 115, 151
Komarnicka U., 106-108, 144, 145
Korabik M., 127
Kosińska-Klähn M., 123
Kosydar R., 37
Kotarba A., 36, 67, 84, 98
Kowalczyk M., 124
Kowalik-Jankowska T., 146, 147
Kowalska K., 125
Kozłowski H., 42
Krachko T., 121
Krawczyk M., 57
Krawczyk M.K., 57
Kruczala K., 75
Kuczer M., 146, 147
Kulesza D., 118
Kulesza P., 30
Kuncewicz J., 75
Kurzak B., 149
Kusz J., 66
Kyziół A., 106, 107, 145
- L**
- Lalik E., 35
Latos-Grażyński L., 28
Legutko P., 36
Lenczewska K., 70
Leszczyński P.J., 68, 71, 102
Lipke A., 126
Lis T., 57, 58, 129, 131, 152
Lisowski J., 54, 95, 97, 104
Löffler M., 127
- Lukianova T., 101
- Ł**
- Łodyga-Chruścińska E., 43, 44, 45
- M**
- Macyk W., 29, 75
Madej A., 128
Majdan M., 119, 126
Majka A., 58
Maniak G., 84
Marciniec B., 27
Markiewicz E., 125
Masternak J., 58
Matczak-Jon E., 149
Matczyszyn K., 69
Matusiak A., 146, 147
Mazur L., 69
Mazur T., 73, 134
Mermer A., 129
Miroslaw B., 122
Mondry A., 130
Myszor D., 74
Muzioł, T., 53
- N**
- Nakabayash K., 65
Nowak M., 66
Nowicka B., 72
Nyk M., 69

O

Rozmarynowska P., 74

Oczko G., 133

Ohkoshi S., 65

Olesiak-Bańska J., 69

Orłowski P., 68, 102

Otręba M., 131

Owarzany R., 71, 103

P

Paćkowski T., 54, 104

Pancerz D., 68, 102

Pańczuk-Figura I., 151

Pasiński D., 132

Pawlak J., 43

Pawlak N., 133

Pietraszko A., 101, 125

Pietrzyk P., 73, 134, 136

Pigulski B., 99, 105

Pinkowicz D., 59

Piskorz W., 67

Piszczek P., 53

Płoskońska-Bugla G., 144, 145

Płotek M., 106, 107

Podgajny R., 59

Podolska-Serafin K., 73, 134

Puchalska M., 135

R

Radtke A., 53

Reczyński M., 72

Rosiński G., 146, 147

S

Sá J., 47

Samoć M., 69

Sawka-Dobrowolska W., 47

Siczek M., 57

Siekłucka B., 59, 65, 72

Sierant M., 43

Silarska E., 86

Skórska-Stania A., 106, 107

Sobańska K., 131, 136

Sobczak I., 136

Sobocińska M., 152

Soboń P., 72

Sobota P., 123, 143

Sochacka E., 43

Sojka Z., 36, 67, 73, 98, 134, 136

Sokolnicki J., 132

Starobrat A., 68, 102, 137

Starosta R., 106-108, 144, 145

Starynowicz P., 129, 138

Stasicka .Z., 29

Stelmachowski P., 36, 98

Stochel G., 29, 106, 107

Stokowa-Sołtys K., 148

Sykuła A., 44, 45

Symonowicz M., 45

Szafert S., 82, 99, 100, 105

Szczęsny R., 55, 139

Szeremeta J., 69

Szłyk E., 55, 116, 139

Szpak M., 149

Szumelda T., 37

Szymańska-Buzar T., 85

Ś

Ślepokura K., 54, 97, 104, 131

T

Tarnowicz S., 87

Tomaszewicz E., 117

Topolski A., 74

Trush V.A., 121

Trzeciak A., 81, 86-89

Tyszkiewicz M., 68, 102

U

Uzarska M., 74

Utko J., 123, 152

V

Vu N., 70

W

Waszkiewicz M., 69

Wawrzyńczyk D., 69

Wąty J., 42

Wegner W., 68, 102, 137

Weselski M., 66, 96

Wiatrowska A., 118

Wilk M., 98

Wirwis A., 88

Wojciechowska A., 46

Wojtczak A., 53

Wojtowicz A.J., 120

Wójcik P., 89

Wrzesiński J., 148

Z

Zaręba J., 69

Zasada F., 67

Zawadzki M., 34

Zborowski K.K., 108

Ziemkowska W., 94

Zeler J., 140

Zienkiewicz M., 47

Ziółek M., 136

Zych E., 117, 118, 120, 128, 132, 135, 140



Zakłady Chemiczne „ZŁOTNIKI” S.A.
ul. Żwirowa 73, 54-029 Wrocław

- » największy na świecie producent salety magnezowej
- » największy w Europie producent syntetycznego siarczanu magnezu
- » producent najlepszej na świecie salety wapniowej
- » producent unikatowych nawozów specjalistycznych na bazie salety wapniowej i magnezowej z dodatkami mikroelementów

Nasze nawozy są sprzedawane przez największe koncerny nawozowe do 58 krajów na wszystkich kontynentach.

Z historii firmy:

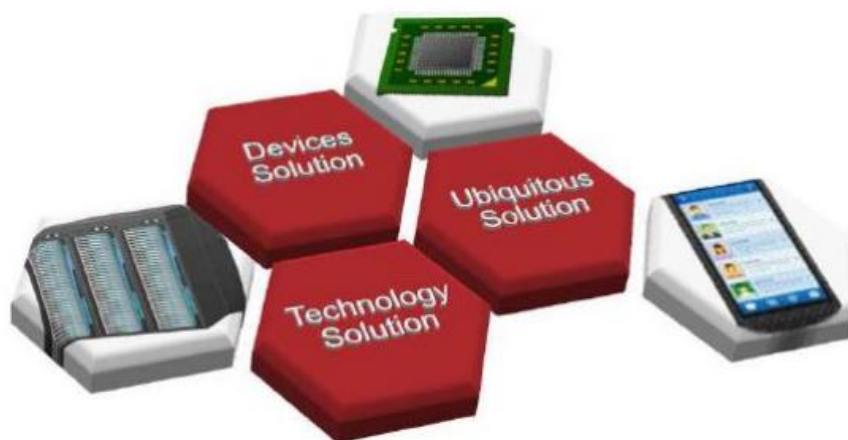
- Założycielem firmy w latach 60. XIX wieku był Henryk Bergius, ojciec Fryderyka Bergiusa, laureata Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w 1931 roku.
- Od 1 stycznia 1995 roku Z.Ch. „Złotniki” są spółką akcyjną, której akcjonariuszami są wyłącznie osoby fizyczne.



www.zlotniki.com.pl

■ Fujitsu

Fujitsu is the leading Japanese information and communication technology (ICT) company offering a full range of technology products, solutions and services. Approximately 170,000 Fujitsu people support customers in more than 100 countries. We use our experience and the power of ICT to shape the future of society with our customers. Fujitsu Limited (TSE:6702) reported consolidated revenues of 4.4 trillion yen (US\$47 billion) for the fiscal year ended March 31st 2013. For more information, please see <http://www.fujitsu.com>.



■ FQS Poland

FQS Poland is a wholly owned subsidiary of its founding shareholder, Fujitsu Kyushu Systems Limited (FJQS), a leading system engineering company in Japan. FQS Poland was established to serve as an FJQS European center for research and development of scientific software. It is our intention to provide premier products and services consistent with the existing Fujitsu portfolio for the worldwide market and facilitate transfer of European technologies to Japan and vice versa. We wish to work in continuous partnership with other Fujitsu Group companies and all our business partners to serve research and business communities

For more information, please see <http://www.fqs.pl>.

WITKO Sp. z o.o.

Al. Piłsudskiego 143

92-332 Łódź

telefon: 42 676 34 35

telefax: 42 676 34 43

e-mail: info@witko.com.pl

web: www.witko.com.pl

WITKO Group firma z 25-letnią tradycją. Wdrożony w 2004 roku **System Zarządzania Jakością ISO 9001** zapewnia ciągłe doskonalenie świadczonych przez naszą organizację usług. Wybieramy do współpracy światowych liderów rynku produkcji odczynników, sprzętu, materiałów eksploatacyjnych oraz mebli laboratoryjnych stosujących zasady GMP, GLP i posiadających certyfikowane systemy zarządzania jakością.

Jesteśmy udziałowcem największej kapitałowo europejskiej grupy dystrybucyjnej **Lab Logistics Group GmbH (LLG)**, co umożliwia nam:

- dostarczanie najnowszych technologii i rozwiązań do laboratoriów,
- projektowanie laboratoriów w oparciu o meble WALDNER,
- zapewnianie fachowego doradztwa i serwisu,
- dostawy z palety ponad 100.000 produktów, z oferty ponad 700 producentów,
- redukcję kosztów transportu poprzez konsolidację dostaw.

Katalog WITKO zawiera grupy produktów w **14 działach tematycznych**, m.in.: BHP, Analityczne pomiary i testowanie, Mieszanie i wytrząsanie, Przygotowanie próbek, Pompy próżniowe i sprężarki, Grzanie i chłodzenie, Techniki próżniowe, Instrumenty optyczne, Analiza środowiskowa gleby, wody i żywności, Czyszczenie i sterylizacja, Life science i Biotechnologia, Chromatografia.

Wyszukiwanie produktów możliwe jest poprzez: grupę, producenta, indeks alfabetyczny, słowa kluczowe, numer katalogowy.

Serwis internetowy WITKO (www.witko.com.pl/sklep) stanowi podstawowe narzędzie zwiększające efektywność naszej współpracy z klientami, umożliwiające:

- 24-godzinny dostęp do katalogu produktów, stanów magazynowych, cen katalogowych,
- generowanie oferty,
- złożenie zamówienia.

Autoryzowany serwis gwarancyjny i pogwarancyjny na terenie całego kraju. Czas reakcji na zgłoszenie – do 24 godzin – daje możliwość szybkiego zdiagnozowania problemu. Instalacje, kwalifikacje IQ/OQ/PQ, kalibracje, przeglądy okresowe i konserwacje, szkolenia i doradztwo (serwis@witko.com.pl).



RSC Gold

Want access to full content from the world's leading chemistry society?

Including regular new material and an Archive dating back to 1841?

Plus voucher codes to publish Open Access (OA) free of charge?

RSC Gold is the Royal Society of Chemistry's premium package comprising 41 international journals, databases and magazines that will meet the needs of all your end-users. And the accompanying Gold for Gold OA voucher codes ensure maximum visibility for your institution's quality research.

For more information contact Sybille Geisenheyner, Sales Manager Northern and Eastern Europe at geisenheyner@rsc.org or our local contact Bogdan Czubak at bogdan.czubak@abe.pl from our agent ABE.



Caltech's RSC Gold package subscription has been a very welcome development ... I am very appreciative of the general excellence of articles in the RSC research journals, evidenced by strong impact factors and increases in local download statistics.

Dana L. Roth,
Caltech Library,
US Purdue
University, US



www.rsc.org/gold



A.G.A. Analytical

OFERUJE

Chromatografia cieczowa

(Dionex, Gilson)

- IC, LC, HPLC, GPC
- kolumny mikroborowe, analityczne i preparatywne
- tłumiki jonowe

Biologia Molekularna i Mikrobiologia

(Gilson, Labconco, Faster)

- pipety automatyczne
- komory i moduły laminarne

Przygotowanie próbek

(Dionex, Gilson, Labconco, Omni)

- podajniki automatyczne
- ekstraktory ASE i SPE
- homogenizatory
- koncentratory
- liofilizatory

oraz

- fachowy dział sprzedaży
- wsparcie aplikacyjne
- znakomity serwis



A.G.A. ANALYTICAL 02-797 Warszawa, ul. Nowoursynowska 121D
tel. 22 649 10 41, fax 22 859 12 23, biuro@aga-analytical.com.pl

www.aga-analytical.com.pl

Elix[®] Advantage Water Purification Systems



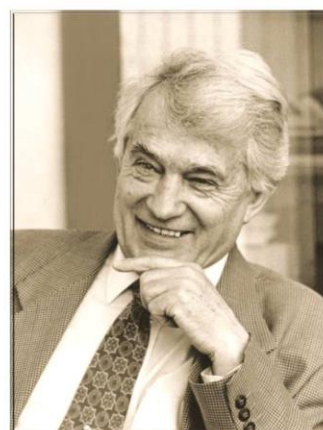
Możesz polegać na jakości wody dostarczanej przez system Elix!

- Produkcja wody klasy II w oparciu o technologię odwróconej osmozy (RO) i elektrodjonizacji (EDI) bez dodatkowych wkładów żywic jonowymiennych
- Unikalna technologia gwarantuje uzyskanie czystej wody przy minimalnych kosztach eksploatacyjnych
- Wytwarza wodę spełniającą wymagania najwyższych standardów, zapewniając jednocześnie niezmienną jej jakość

Merck Sp. z o.o.
ul. Jutrzenki 137
02-231 Warszawa

Jubileusz 60-lat

WROCLAWSKIEJ CHEMII UNIWERSYTECKIEJ



*II Ogólnopolskie Forum
Chemii Nieorganicznej
„Horyzonty Chemii”*

<https://fchn.chem.uni.wroc.pl>



Wrocław, 7-10 września 2014

ISBN 978-83-60043-22-6

7 wrzesień (niedziela)	8 wrzesień (poniedziałek)	9 wrzesień (wtorek)	10 wrzesień (środa)
Godzina rozpoczęcia	9.00	8.30	9.30
		P. Kulesza	
	L. Latos-Grażyński	M. Barbasiewicz	
	J. Dobosz	A. Kochel	Z. Sojka
	Ż. Kalemba-Jaje	P. Piszczek	T. Jaroń
	P. Legutko	R. Janicki	B. Nowicka
	Sponsorzy	M.S. Krawczyk	P. Pietrzyk
	Przerwa 11.00- 11.30		
	I. Czełuśniak	Gregoliński	M. Samoć
Rejestracja uczestników 12.00-15.00	T. Szumelda	E. Szłyk	A. Topolski
	Sponsorzy	J. Masternak	J. Kuncewicz
		R. Podgajny	
	Przerwa obiadowa 13.00-14.30		
Otwarcie konferencji 15.00	G. Stochel	B. Sieklucka	Zakończenie konferencji 12.30
	M. Karbowski	R. Bronisz	
	J. Pawlak	K. Lenczewska	
Wykład inauguracyjny B. Marciniak	A. Sykuła	K.J. Fijałkowski	
	Przerwa 16.00-16.30	Sesja posterowa + kolacja	
	H. Kozłowski		
M. Symonowicz			
Przyjęcie powitalne 17.30	A. Wojciechowska		
	M. Zienkiewicz		