



**Oddział Warszawski
Polskiego Towarzystwa Chemicznego**



ChemSession'11

VIII Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików

Streszczenia

Warszawa, 13 maja 2011

Druk wykonano z materiałów dostarczonych przez autorów, którzy ponoszą pełną odpowiedzialność za ich treść. W koniecznych przypadkach organizatorzy wykonali drobne korekty redakcyjne nadesłanych streszczeń.

Warszawa 2011

ISBN-978-83-60988-06-0

Współwydawcą materiałów jest Polskie Towarzystwo Chemiczne
Druk wykonano w Oficynie Wydawniczej Politechniki Warszawskiej
ul. Polna 50 · 00-664 Warszawa · tel. 022 825 75 18

ChemSession'11

KOMITET NAUKOWY:

Małgorzata Barańska (UJ)
Zbigniew Brzózka (PW)
Jan Cz. Dobrowolski (IChP, NiL, PTChem)
Leon Fuks (IChTJ, PTChem)
Stanisław Karpiński (SGGW)
Zygmunt Kazimierzuk (SGGW)
Tadeusz M. Krygowski (UW)
Paweł Kulesza (UW)
Andrzej Sporzyński (PW, PTChem)
Iwona Wawer (WUM, PTChem)
Dorota Witrowa-Rajchert (SGGW)

KOMITET ORGANIZACYJNY:

Agnieszka Adameczyk-Woźniak (PW)
Ewa Białecka-Florjańczyk (SGGW, PTChem)
Beata Dasiewicz ((SGGW, PTChem)
Katarzyna Dobrosz-Teperek (SGGW, PTChem)
Izabela Madura (PW, PTChem) - przewodnicząca
Sławomir Ostrowski (IChP, PTChem)

SPONSORZY:

Oddział Warszawski Polskiego Towarzystwa Chemicznego
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Instytut Chemii i Technik Jądrowych
Instytut Chemii Przemysłowej

HYBRYDOWE POLIMERY KOORDYNACYJNE NA BAZE FOSFORANÓW GLINU

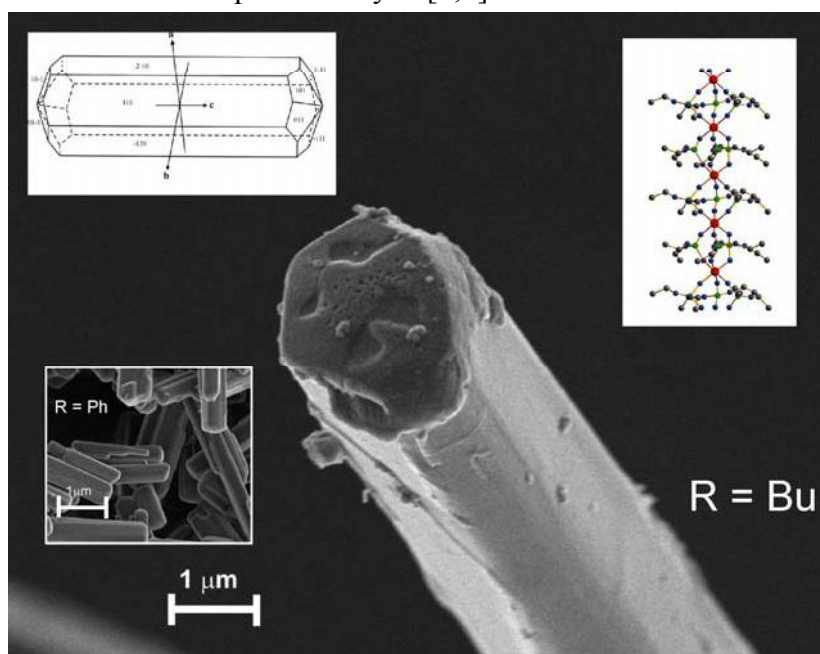
Krzysztof Łokaj, Zbigniew Florjańczyk

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

Polimery koordynacyjne, dialkilofosforany glinu, zostały otrzymane w wyniku reakcji pomiędzy szeroką gamą diestrów kwasu ortofosforowego, a różnymi związkami glinu (mleczan, glinu, γ -AlOOH, $\text{Al}(\text{OH})_3$, triizopropoksyglin i inne).

Związki te zostały scharakteryzowane metodami spektroskopowymi (FT-IR, XRD, NMR, MAS-NMR, XPS i inne) zarówno w fazie stałej, jak i roztworach.

Ustalono, że struktura w ciele stałym dialkilofosforanów glinu jest zbliżona i w niewielkim stopniu zależna od obecnej grupy organicznej. Wykazano wpływ metod syntezy i użytych substratów na szereg właściwości tychże związków. Zbadano możliwość wykorzystania dialkilofosforanów glinu jako dodatków wzmacniających i uniepalniających do materiałów polimerowych.[1,2]



Struktura i morfologia $\{\text{Al}[(\text{O}_2\text{P}(\text{OR})_2)_3]_n$

[1] Florjańczyk, Z.; Wolak, A.; Lasota, A.; Zachara, J. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1995.

[2] Florjańczyk, Z.; Wolak, A.; Dębowski, M.; Plichta, A.; Ryszkowska, J.; Zachara, J.; Ostrowski, A.; Zawadzak, E.; Jurczyk-Kowalska, M. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5584.

**OZNACZANIE METALI W ŚCIEKACH METODĄ ABSORPCYJNEJ
SPEKTROMETRII ATOMOWEJ W RAMACH MIĘDZYNARODOWEGO BADANIA
BIEGŁOŚCI LABORATORIÓW.**

Beata Arndt, Dorota Kolasa, Anna Bajszczak, Joanna Sołtysiak

*Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego,
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, anna.bajszczak@ichp.pl*

Ścieki (wody zużyte) to mieszanina wody oraz różnego rodzaju substancji płynnych, stałych i gazowych odprowadzana z gospodarstw domowych, zakładów przemysłowych, obiektów handlowych i usługowych, łącznie z wodami deszczowymi i wodami infiltracyjnymi. Wskutek odprowadzania ścieków do wód i gruntu, stanowią one podstawowe źródło zanieczyszczeń wód powierzchniowych i podziemnych, tym samym poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Aby zapobiec niekorzystnym skutkom zanieczyszczania środowiska, konieczne jest oczyszczanie ścieków, monitorowanie ich składu, właściwości fizykochemicznych i biologicznych. Metodą analityczną powszechnie stosowaną do oznaczania zawartości metali w ściekach jest absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS).

W 2009 roku Zakład Analizy i Charakterystyki Materiałów IChP uczestniczył w zorganizowanym przez firmę LGC Standards (Wielka Brytania) międzynarodowym badaniu biegłości laboratoriów *Aquacheck 17C - Metals in waste water/dystrybucja 363*, którego celem była ocena biegłości laboratoriów oznaczających metale ciężkie w ściekach. Badania dotyczyły oznaczania zawartości Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sn Zn w próbkach ścieków. W programie uczestniczyło 46 laboratoriów z obszaru Europy. W laboratorium IChP oznaczano w próbkach zawartość Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb i Zn metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z zastosowaniem atomizacji w płomieniu (FAAS). Zawartość Hg oznaczano metodą AAS przy użyciu techniki zimnych par rtęci (CVAAS). W trakcie badań zastosowano dwa warianty pomiaru stężenia rtęci: bez dodatku KMnO_4 i z dodatkiem KMnO_4 do roztworów kalibracyjnych i badanych.

Wnioski

- Dla wszystkich oznaczanych pierwiastków otrzymano wyniki zgodne z wartościami przypisanymi [1]
- W przypadku oznaczania Hg metodą CVAAS większą dokładność oznaczeń uzyskano stosując wariant pomiarowy z dodatkiem KMnO_4 do roztworów kalibracyjnych i roztworów badanych
- Zastosowane w laboratorium IChP metody oznaczania Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn (technika FAAS) i Hg (technika CVAAS, pomiar z dodatkiem KMnO_4) charakteryzują się odpowiednią dokładnością i precyzją oznaczeń
- Uzyskane bardzo dobre wskaźniki z-score (kryterium oceny dokładności otrzymanego wyniku oznaczania): $|z| < 1$ świadczą o bardzo dobrej biegłości laboratorium Zakładu Analizy i Charakterystyki Materiałów IChP w zakresie oznaczania metali w ściekach metodą AAS.

[1] LGC Standards „D 363 1898 Report.aqua”, March 2009

**OZNACZANIE URANU I TORU W MATERIAŁACH GEOLOGICZNYCH
ZA POMOCĄ SPEKTROMETRII MAS Z JONIZACJĄ W PLAZMIE
INDUKCYJNIE SPRZĘŻONEJ**

**Iwona Bartosiewicz, Jadwiga Chwastowska, Ewelina Chajduk, Jakub Dudek,
Marta Pyszynska, Halina Polkowska-Motrenko**

*Institut Chemii i Techniki Jądrowej, ul.Dorodna 16, 03-195 Warszawa,
i.bartosiewicz@ichtj.waw.pl*

Wzrastające zużycie energii i rosnące ceny paliw kopalnych doprowadziły do podjęcia ponownej debaty w sprawie spójnej i strategicznej europejskiej polityki energetycznej. W związku z planowaniem budowy elektrowni jądrowych w Polsce uzasadnione jest podjęcie badań, które pozwolą dokonać oceny zasobności polskich złóż uranu i toru. Prace te są prowadzone w ramach projektu POIG: „Analiza możliwości pozyskiwania uranu dla energetyki jądrowej z zasobów krajowych”.

Opracowanie złoża geologicznego wiąże się z wykonaniem analizy dużej liczby próbek, dlatego procedura analityczna powinna być możliwie prosta i szybka w wykonaniu. Materiały geologiczne są niehomogeniczne pod względem składu, jak i wielkości cząstek, dlatego dużą rolę w dalszej analizie odgrywa pobranie próbki reprezentatywnej. Materiały te również trudno przeprowadzić do roztworu. Opracowanie odpowiednich warunków procesu roztwarzania ma decydujące znaczenie dla uzyskania prawidłowych wyników. Warunki te muszą zapewnić ilościowe przeprowadzenie do roztworu pierwiastków analizowanych, przy czym medium po rozpuszczeniu musi być odpowiednie dla stosowanej metody końcowego oznaczania.

Wybór procedury roztwarzania powinien uwzględniać takie czynniki jak: metoda pomiaru, własności i stężenie oznaczanych pierwiastków, skład matrycy, ryzyko strat. W analizie łupków diocytonemowych oraz piaskowców stosowano proces stapiania z nadtlenkiem sodu w tyglach cyrkonowych i proces mineralizacji za pomocą mieszanki kwasów nieorganicznych w wysokociśnieniowym piecu mikrofalowym. Końcowe oznaczenie zawartości uranu i toru w badanych materiałach przeprowadzono metodą ICP-MS. Walidacje opracowanej procedury przeprowadzono analizując materiał odniesienia CRM Koncentrat Apatytów CTA-AC-1.

Stwierdzono, że proces mineralizacji w kwasach nie jest odpowiednim sposobem roztwarzania tego typu materiałów. W roztworze po mineralizacji powstaje osad (prawdopodobnie są to fluorki wapnia i glinu). Ponadto, ze względu na tworzenie trwałych kompleksów uranu i toru z jonami fluorkowymi, wyniki oznaczania tych pierwiastków w roztworach po mineralizacji były znacząco niższe niż w roztworach po stapianiu z nadtlenkiem sodu.

**ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ DO BADAŃ KOROZJI.
WYNIKI BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH ELEKTROD MIEDZIANYCH W
ROZTWORACH KWAŚNYCH.**

Olga Bartosiewicz, Sylwia Kowalska, Aneta Łukomska, Przemysław Łoś

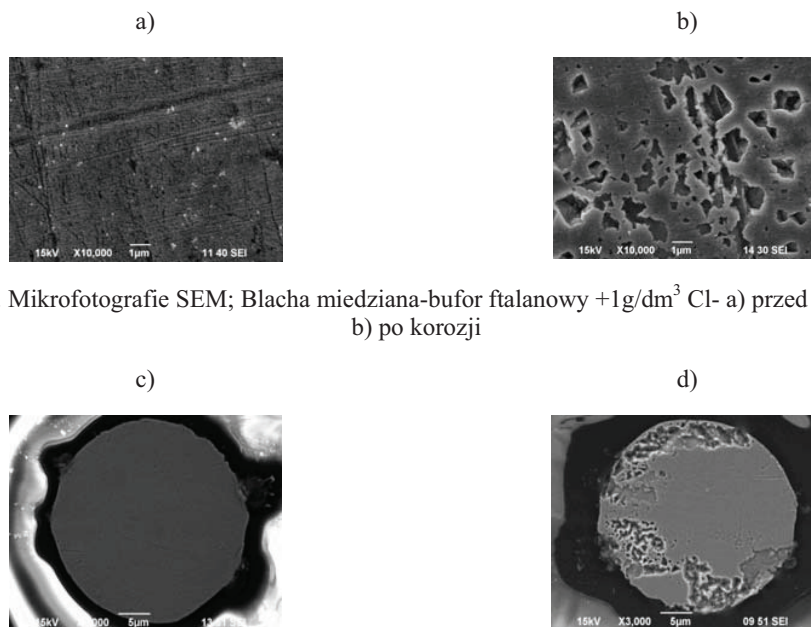
*Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego,
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa,
Zakład Analizy i Charakterystyki Materiałów, Laboratorium POLMATIN
olga.bartosiewicz@ichp.pl*

Postępy zniszczeń korozyjnych zostały zbadane za pomocą spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej na ultramikroelektrodzie miedzianej (UME) o powierzchni ($7,06 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2$), oraz elektrodzie konwencjonalnej – blaszce miedzianej o powierzchni (2cm^2).

Badania przeprowadzono w środowisku kwaśnym buforu ftalanowego w obecności i bez jonów chlorkowych przy potencjale obwodu otwartego. Obrazy zniszczeń otrzymano dzięki skaningowej mikroskopii elektronowej SEM/EDS.

Zastosowanie ultramikroelektrod i elektrod konwencjonalnych pozwoliło na uzyskanie niezwykle cennego narzędzia pomiarowego, które umożliwia w czasie jednego eksperymentu znalezienie parametrów faradajowskich i niefaradajowskich charakteryzujących dany układ elektrochemiczny. Uzyskane wyniki dopasowano do odpowiednich układów zastępczych dla ultramikroelektrod i elektrod konwencjonalnych.

Przeprowadzone eksperymenty obrazują wpływ środowiska i ilości cykli na intensywność korozji.



Rys.1. Mikrofotografie SEM; Blacha miedziana-bufor ftalanowy $+1 \text{g/dm}^3 \text{Cl}^-$ a) przed korozją, b) po korozji

Rys.2. Mikrofotografie SEM; UME-bufor ftalanowy $+1 \text{g/dm}^3 \text{Cl}^-$ c) przed korozją, d) po korozji

ZAGĘSZCZANIE I OCZYSZCZANIE ROZTWORÓW URANU ZA POMOCĄ METOD MEMBRANOWYCH

Paweł Bieluszka, Grażyna Zakrzewska-Trznadel

*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
ul. Konwaliowa 16, 03-135 Warszawa, p.bieluszka@ichtj.waw.pl*

Standardowym urządzeniem do ekstrakcji uranu z wodnych roztworów po ługowaniu rud jest wielostopniowy układ typu mieszalnik-odstojnik. Zastosowanie kontaktora membranowego – modułu z membraną o rozwiniętej powierzchni kontaktu faz (wodnej i organicznej) stanowi alternatywne podejście do ekstrakcji ciecz-ciecz. W kontaktorze membranowym składniki przenoszone są z jednej fazy do drugiej tylko na drodze dyfuzji. Użycie kontaktorów membranowych eliminuje wiele mankamentów konwencjonalnej ekstrakcji cieczowej, prowadzonej w kolumnach (zalewanie, kanałowanie, pienienie) lub w układach mieszalnik-odstojnik (straty ekstrahentu) [1]. W prezentacji pokazany będzie schemat stanowiska zbudowanego do prowadzenia badań ekstrakcji uranu zaopatrzonego w kontaktor membranowy Liqui-Cel® Extra-Flow 2.5 x 8 firmy CELGARD LLC (Charlotte, NC). W procesie ekstrakcji membranowej jon uranylowy z fazy wodnej transportowany jest przez membranę do fazy organicznej, którą stanowi ekstrahent rozcieńczony w kerosenie. Ważnym elementem pracy jest dobór ekstrahentu stosowanego w procesie. W eksperymentach laboratoryjnych ustalone zostały współczynniki podziału dla szeregu stosowanych ekstrahentów, takich, jak np.: trójbutylofosforan TBP, kwas di(2-etyloheksylo) fosforowy (D2EHPA), tlenek tri-n-oksylofosfiny (TOPO). Najlepszymi ekstrahentami dla uranu w środowisku 5% H₂SO₄ okazały się tri-n-oktyloamina i kwas di(2-etyloheksylo) fosforowy. Ekstrakcja prowadzona była dla trzech stężeń kwasu siarkowego 5%; 7.5% i 10%. Najwyższe stopnie ekstrakcji uzyskano dla 5% H₂SO₄. Podczas wstępnych eksperymentów badano również wpływ stosunku objętościowego fazy wodnej do organicznej (V_w/V_{org}) na efektywność ekstrakcji uranu. Eksperymenty wykazały, że najwyższą efektywność uzyskuje się przy stosunku 1:1. W trakcie prac eksperymentalnych z modułem membranowym CELGARD zostaną zoptymalizowane parametry procesu, takie jak: przepływ objętościowy obydwu faz, ciśnienie, temperatura, itp. W przyszłości zostanie opracowany układ składający się z modułów stanowiących stopień ekstrakcji i reekstrakcji uranu do fazy wodnej.

Praca wykonana w ramach Projektu Analiza możliwości pozyskiwania uranu dla energetyki jądrowej z zasobów krajowych (POIG 01.01.02-14-094-09-00)

[1] E. Drioli, A. Criscuoli and E. Curcio, *Membrane contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities. Membrane Science and Technology Series 11*, Elsevier B.V, Amsterdam, The Netherlands 2006.

ODZYSKIWANIE ^{106}Ru Z WYPALONEGO PALIWA JĄDROWEGO.**Magdalena Blicharska, Aleksander Bilewicz***Institut Chemii i Techniki Jądrowe, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa,
m.blicharska@ichtj.waw.pl*

W trakcie pracy reaktorów jądrowych powstaje wiele promieniotwórczych substancji, które stanowią zagrożenie dla środowiska. Odpady nuklearne są również jedną z przyczyn protestów społeczeństwa przeciwko budowie elektrowni jądrowych, a sposoby ich przechowywania i utylizacji budzą sprzeciw ekologów. Radioaktywne odpady mogą być jednak bardzo użyteczne dla człowieka i mogą zostać poddane procesowi recyklingu. Wypalone paliwo jądrowe jest cennym źródłem rzadkich pierwiastków takich jak Ru, Rh i Pd wykorzystywanych w przemyśle, głównie katalizie. Także długo życiowe radionuklidy obecne w ciekłych odpadach takie jak ^{137}Cs , ^{90}Sr czy ^{106}Ru mogą być wykorzystywane w medycynie nuklearnej, jako źródła do brachyterapii, czy w generatorach radionuklidów. [1]

Celem mojej pracy jest wydzielenie ^{106}Ru z wypalonego paliwa jądrowego, który zostanie użyty jako źródło w aplikatorach rutenowych stosowanych w brachyterapii do leczenia chorób nowotworowych.

Zajmuję się opracowaniem warunków ekstrakcyjnego wydzielenia rutenu. Badania wstępne przeprowadzam wykorzystując łatwiej dostępny ^{103}Ru . Proces ten składa się z etapu utlenienia rutenu i przeprowadzenia z fazy wodnej (roztwór kwasu) do fazy organicznej (CCl_4) w postaci RuO_4 . Następnie ruten musi zostać zredukowany i ponownie przeprowadzony do fazy wodnej skąd nastąpi jego wydzielenie. Ma to na celu oddzielenie rutenu od pozostałych pierwiastków znajdujących się w ciekłych odpadach [2]. Badam więc wpływ takich czynników jak rodzaj i stężenie kwasu oraz utleniacza na proces ekstrakcji. Ruten wydzielać będę również metodami elektrochemicznymi.

Wydzielony w ten sposób ^{106}Ru zostanie immobilizowany na podłożu srebrnym lub miedziowym i zastosowany do budowy aplikatorów rutenowych w brachyterapii.

[1] S. Koyama, T. Suzuki, M. Ozawa, *Energy Conversion and Management*. **2010**, 51, 1799-1805.

[2] P. R. Unni, M. R. A. Pillai, *Radiochimica Acta*. **2002**, 90, 363-369.

**BADANIA NAD OTRZYMYWANIEM DWUTLENKU URANU DOTOWANEGO
TOREM ZA POMOCĄ KOMPLEKSOWEJ METODY ZOL-ŻEL (CSGP)**

**Marcin Brykała, Andrzej Deptuła, Wiesława Łada, Tadeusz Olczak, Danuta
Wawszczak, Tomasz Smoliński**

*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, m.brykala@ichtj.waw.pl*

W Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej opracowano nową metodę otrzymywania prekursorów tlenkowych paliw jądrowych- dwutlenku uranu za pomocą Kompleksowej Metody Zol-Żel (*Sposób otrzymywania proszków tlenku uranu o ziarnach sferycznych i nieregularnych*, Zgłoszenie Patentowe Nr. P-389385 z dnia 27-10-2009, Zgłoszenie Patentowe na Kraje UE Nr. 101884385 – 1218 (2010); Federację Rosyjską - Rejestr Nr 2010 136670, Republikę Białorusi Application No 2010 10756, Ukrainę Application No 2010 10756). Prowadzone są także badania nad wprowadzeniem do dwutlenku uranu innych kationów metali w celu zbadania możliwości zastosowania tej metody do otrzymywania mieszanych paliw jądrowych typu MOX. Opracowano metodę otrzymywania mieszanego paliwa jądrowego typu UO_2-ThO_2 za pomocą Kompleksowej Metody Zol-Żel (CSGP). Tor może być także rozpatrywany jako surogat plutonu, który jest najczęściej spotykanym składnikiem paliw MOX. Wstępne badania pokazały, że zastosowanie nawet 20% dodatku toru do roztworu askorbinowo-uranylowego zolu, nie wpływa znacząco na właściwości zolu, ani również na etap żelowania zolu do żelu w postaci ziaren sferycznych ze średnicą poniżej 100 μm .

DYNAMICS OF DAB-DENDR-(NH₂)_N (N = 16, 32, 64) DENDRIMERS IN WATER**Anna Brzozowska, Jacek Gregorowicz, Piotr Bernatowicz, Stefan A. Wieczorek**

*Institute of Physical Chemistry Polish Academy of Sciences,
44/52 Kasprzaka, 01-224 Warsaw, Poland, abrzozowska@ichf.edu.pl*

This study reports on self-diffusion and collective diffusion coefficients measurements of three generations (5th, 4th, and 3rd) DAB-PPI dendrimers in dilute solutions in water (protonated and deuterated).

Polypropyleneimine (DAB-PPI) dendrimer molecule consists of a core 1,4-diaminobutane molecule (DAB) and covalently bound dendrons built with propyleneimine units. The DAB-PPI macromolecule ends with primary amine functional groups in the periphery. The DAB-PPI dendrimer molecule is hydrophilic and has a spherical structure.[1]

NMR self-diffusion coefficients were determined by a double stimulated spin-echo pulse sequence. The collective diffusion of macromolecules was probed by dynamic light scattering (DLS). The homodyne intensity autocorrelation function was measured at different wave vector. The infinite dilution self-diffusion coefficients D_0 is determined as an extrapolation of diffusion coefficient measured at finite concentrations to the zero concentration limit. The diffusion coefficients D_0 depends on the size of the particle (R_H), temperature (T) and the solvent viscosity (η). From the Smoluchowski-Einstein-Stokes equation the hydrodynamic radii (R_H) of the dendrimer molecules have been estimated.

The pH of the dendrimer solutions are very high (e.g. 11.38-11.59 for H₂O, 11.07-11.74 for D₂O). It was observed that collective diffusion of the 3rd generation DAB-PPI does not depend on the concentration, as a result it is possible to calculate the hydrodynamic radius (R_H) from the Einstein equation for hard spheres.[2] For the 4th and 5th generations different behavior was observed.

[1] A. W. Bosman, H. M. Janssen, and E. W. Meij, *Chem. Rev.*, **1999**, 99 (7)

[2] A. Einstein, *A. Ann. Phys.* **1906**, 19, 289.

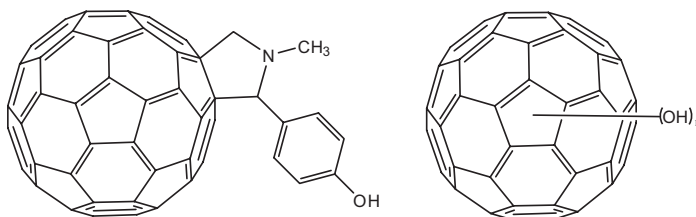
EKSPERYMENTALNE I TEORETYCZNE BADANIE WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWIUTLENIAJĄCYCH POCHODNYCH FULERENU.

Robert Czochara, Justyna Nyc, Elżbieta Megiel, Grzegorz Litwinienko

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

Na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego prowadzone są badania kinetyki autooksydacji związków organicznych oraz mechanizmu działania i aktywności antyoksydantów naturalnych. Podejmowane są także próby otrzymania nowych antyoksydantów. Jedną z takich prób jest synteza antyoksydantów hybrydowych, złożonych z cząsteczki fulerenu C_{60} połączonej kowalencyjnie z antyoksydantem fenolowym lub aminowym (ang. *chain breaking antioxidant*). Otrzymane w ten sposób pochodne będą wykazywały połączone właściwości przeciwutleniające fulerenów (nazywanych „gąbkami rodnikowymi”, ang. *radical sponges*) z właściwościami pochodnych fenolowych i aminowych.

W prezentowanej pracy przedstawiono syntezy pochodnych fulerenu o strukturze zaprezentowanej na Rysunku 1. Zbadany został proces utleniania kwasu linolenowego za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Zarejestrowano krzywe kalorymetryczne termooksydacji przy różnych szybkościach grzania $\beta = 2,5 - 20 \text{ K min}^{-1}$, wyznaczając dla każdego β początkową temperaturę utleniania (T_0). Korzystając z metody Ozawy-Flynn-Walla wyznaczono parametry kinetyczne tj.: energię aktywacji (E_a) i współczynnik przedwykładniczy (Z), a następnie z równania Arrheniusa, globalną stałą szybkości utleniania (k) [1].



Rysunek 1. Otrzymane pochodne fulerenu C_{60}

Właściwości antyoksydacyjne fulerenoli zbadano za pomocą techniki Zatrzymanego Przepływu (ang. *Stopped Flow*). Pomiar polegał na rejestrowaniu zaniku absorbancji przy długości fali 517 nm (maksimum absorpcji rodnika $\text{dpph}\cdot$) w temp. 23°C .

Odrębnym nurtem badań było wykonanie obliczeń teoretycznych dla C_{60} oraz serii pochodnych o wzorze ogólnym $C_{60}(\text{OH})_x$ (gdzie $x=1,2,4,6$). Dla wszystkich związków wyznaczono powinowactwo elektronowe (ang. *Electron Affinity* - EA) oraz energię jonizacji (ang. *Ionization Potential* - IP). Dodatkowo, dla fulerenoli policzono entalpię dysocjacji wiązań O-H (ang. *Bond Dissociation Enthalpy* - BDE) [2].

[1] M. Musialik, G. Litwinienko *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2007**, 88, 781–785.

[2] E. Lewars *Computational Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, London, 2004.

**OCENA CZYSTOŚCI CHEMICZNEJ KOMPOZYTÓW WO₃/ZRO₂
WZBOGACONYCH W IZOTOP ¹⁸⁶W WYKONANA METODĄ NAA ORAZ OCENA
STOPNIA ELUCJI ¹⁸⁸RE.**

Katarzyna Doner, Halina Polkowska Motrenko

*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, k.doner@ichtj.waw.pl*

¹⁸⁸Re jest analogiem technetu, ma podobne właściwości chemiczne, biochemiczne i może być wykorzystywany nie tylko jako izotop diagnostyczny, ale również jako izotop terapeutyczny w onkologii, reumatologii i kardiologii. Dotychczas przeprowadzono badania wydzielania ¹⁸⁸Re z napromienionych w reaktorze MARIA kompozytów WO₃-ZrO₂ [1]. Kompozyty otrzymano przy użyciu metody CSGP. Metoda ta pozwoliła na otrzymanie wolnych od zanieczyszczeń materiałów dla generatora ¹⁸⁸W/¹⁸⁸Re. W stosowanej dotychczas metodzie otrzymywania kompozytu WO₃/ZrO₂ techniką zol-żel substratem do otrzymania zoli jednostkowych był (NH₄)₄W₅O₁₇ x 7 H₂O.

Otrzymywanie kompozytu WO₃/ZrO₂ wzbogaconego w izotop W-186 wymaga zastosowania jako substratu WO₃ wzbogaconego w ¹⁸⁶W. W związku ze zmianą substratu konieczne było zmodyfikowanie stosowanej procedury Complex Sol Gel Process i wprowadzenie początkowego etapu rozpuszczania WO₃ w NH₃ aq. Otrzymany kompozyt analizowano w celu wykrycia i oznaczenia zawartości zanieczyszczeń. Zastosowano metodę NAA, ponieważ umożliwia ona jednocześnie wykrycie obecności izotopów, które powstają w trakcie napromieniania kompozytu w celu otrzymania ¹⁸⁸Re.

Zbadano możliwość wymycia ¹⁸⁸Re ze zaktywowanego kompozytu W-Zr o stosunku molowym 1:2 wytworzonego przez prażenie żelu w temperaturze 500°C, 350°C, 200°C oraz 100°C. Na podstawie badań stwierdzono, że zmiana procedury wpływa niekorzystnie na właściwości otrzymanych kompozytów w porównaniu do kompozytu otrzymanego z uwodnionego (NH₄)₄W₅O₁₇. Jedynie w przypadku kompozytu prażonego w 100°C w wycieku obecny jest Re, co świadczy o amorficznej postaci kompozytu. Re wymywa się w 100%, obserwuje się także w tej frakcji niewielki pik pochodzący od ¹⁸⁷W.

Finalnie zastosowano WO₃ wzbogacony ¹⁸⁶W produkcji Cambridge Isotope Laboratories Inc., USA, zawierający 99,79% ¹⁸⁶W. W widmie napromienionej próbki zidentyfikowano następujące izotopy: ¹⁸⁷W, ¹⁸⁸Re, ²³⁹Np, ¹³¹I, ^{99m}Tc, ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁰Ba i ¹⁴⁰La. Występujące w widmie izotopy ¹³¹I, ^{99m}Tc, ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁰Ba i ¹⁴⁰La powstają w wyniku rozszczepienia ²³⁵U. O obecności uranu w próbce świadczy także izotop ²³⁹Np.

Źródło zanieczyszczenia ¹⁸⁶WO₃ uranem nie jest znane. Może być incydentalne, albo związane z technologią wzbogacania. Być może jest to kontaminacja wynikająca z prowadzenia w tym samym laboratorium procesu wzbogacania uranu. Jeśli WO₃ zawiera uran, powinien on być usunięty z roztworu po rozpuszczeniu WO₃ przed etapem syntezy kompozytu W-Zr.

[1] E. Iller, H. Polkowska-Motrenko, W. Łada, D. Wawszczak, M. Sypuła, K. Doner, M. Konior, J. Milczarek, J. Żołądek, J. Ralis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2009**, *281*, 83-86.

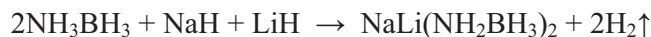
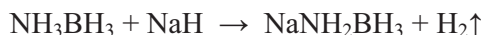
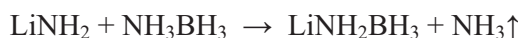
BADANIE PROCESÓW ZACHODZĄCYCH PODCZAS ROZKŁADU TERMICZNEGO AMIDOBORANÓW METALI ALKALICZNYCH

Karol J. Fijałkowski¹, Rafał Jurczakowski¹, Wojciech Grochala^{1,2}

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 1, 02-093 Warszawa,

²ICM, Uniwersytet Warszawski, Pawińskiego 5a, 02-106 Warszawa,
fjalkowski@chem.uw.edu.pl

Amidoborany – pochodne borazanu [1] (NH_3BH_3) zawierające aniony NH_2BH_3^- oraz kationy metalu – to klasa związków chemicznych o dużej wagowej zawartości wodoru, spełniająca główne wymagania stawiane stałym magazynom wodoru przez Ministerstwo Energii USA (*DOE targets*). Tu prezentujemy studium procesów zachodzących podczas rozkładu termicznego amidoboranów litowego [2], sodowego [2,3] oraz litowo-sodowego [4] otrzymanych w następujących reakcjach:



W badaniach metodą spektroskopii impedancyjnej (IS) wykazaliśmy po raz pierwszy, że amidoborany są przewodnikami jonowymi. W zakresie temperatur 15–50°C przewodnictwo tych związków spełnia zależność Arrheniusa o energii aktywacji rzędu 140 kJ/mol. Pomiary impedancyjne przeprowadzone w funkcji czasu i dla wyższych temperatur wykazały znaczny wzrost przewodnictwa jonowego, które po osiągnięciu wartości maksymalnej malało. Potwierdza to hipotezę o tworzeniu się formy jonowej podczas rozkładu termicznego amidoboranów [3]. Dodatkowe potwierdzenie znajdujemy w widmach absorpcyjnych w podczerwieni (zakres drgań rozciągających NH) oraz w charakterystycznym profilu gazów emitowanych podczas rozkładu termicznego próbek, gdzie słabo związany NH_3 zostaje wydzielony wcześniej niż H_2 . Powstawanie analogicznej formy jonowej (*diammoniate of diborane*) podczas rozkładu NH_3BH_3 [5] również zostało tu potwierdzone.

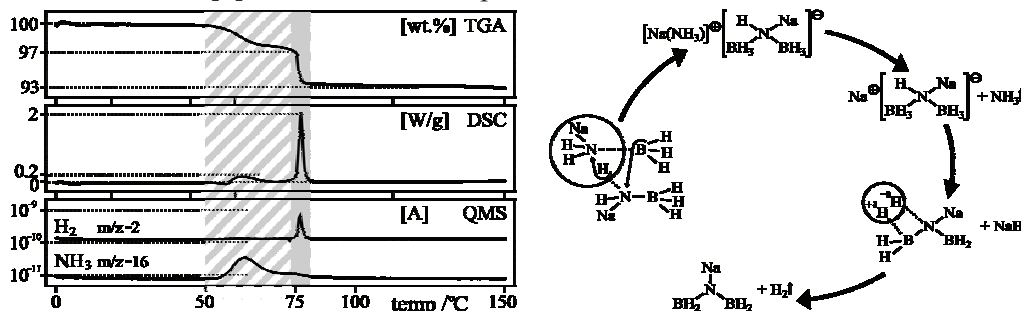


Fig. 1 Pomiar termograwimetryczny amidoboranu sodu z widocznymi profilami wydzielanego wodoru i amoniaku (po lewej) oraz proponowany mechanizm transformacji do formy jonowej (po prawej).

[1] S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 6084.

[2] Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards, W. I. F. David, *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 138.

[3] K. J. Fijałkowski, W. Grochala, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 2043.

[4] K. J. Fijałkowski, R. V. Genova, Y. Filinchuk, A. Budzianowski, M. Derzsi, T. Jaroń, P. J.

Leszczyński, W. Grochala, *Dalton Trans.*, **2011** Advance Article, doi: 10.1039/C0DT01491E.

[5] A.C. Stowe, W.J. Shaw, J.C. Linehan, B. Schmid, T. Autrey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 1831.

BADANIE SORPCJI-DESORPCJI URANU(VI) NA MODYFIKOWANYCH GLINACH

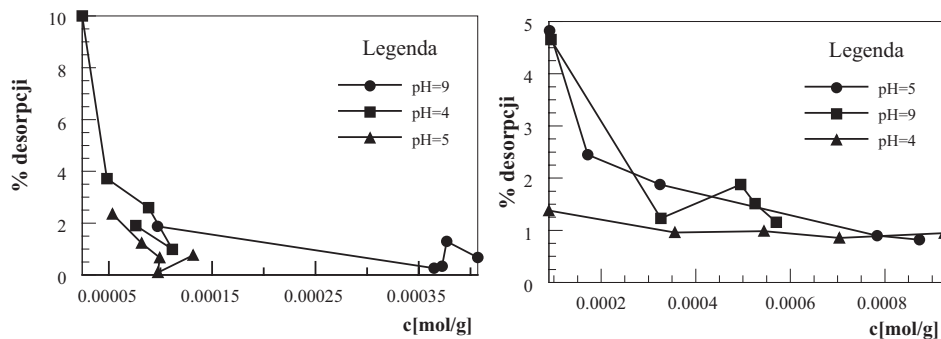
Agnieszka Gajowiak, Marek Majdan

*Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin, aga1428@gmail.com*

W wielu ośrodkach naukowych naturalne i modyfikowane gliny są poddawane szczegółowym badaniom pod względem ich użyteczności jako potencjalnych materiałów służących do izolacji odpadów radioaktywnych.[1,2]

Ze względu na dominującą sześciowartościową formę uranu w roztworach wodnych w postaci jonu UO_2^{2+} , niezbędne jest podjęcie działań zmierzających do jego odzyskania i stabilizacji. Niezmiernie jest to ważny problem w kontekście zagospodarowania ścieków radioaktywnych przemysłu jądrowego, kopalni uranu i ochrony zdrowia ludzkiego.[3]

Na podstawie dokonanej analizy badań desorpcji uranu na modyfikowanych organoglinach, można zauważyć że wpływ pH ma istotne znaczenie na przedmiotowy proces. W przypadku HDTMA-bentonitu ze wzrostem pH następuje widoczny spadek desorpcji. Ten korzystny efekt wynika pośrednio z utworzonej dodatnio naładowanej podwójnej warstwy kationów surfaktanta w przestrzeni międzywarstwowej gliny. Ponadto, wzrost ilości anionowych hydroksykompleksów uranylowych w stosunku do kationowych kompleksów uranylowych przy $pH=9$ w dużym stopniu decyduje o ich silnym elektrostatycznym oddziaływaniu z podwójnie naładowaną warstwą $HDTMA^+$ w strukturze materiału, co uwidacznia się obniżeniem desorpcji. Odnośnie HDTMA-sepiolitu obserwujemy zwiększenie desorpcji ze wzrostem stężenia uranu przy jednoczesnej zmianie pH od 4 do 9. Prawdopodobnie jest to wyniki tworzenia się odpowiednich form kompleksów powierzchniowo-uranylowych słabiej związanych niż kompleksy w przestrzeni międzywarstwowej i kanałach sepiolitu, do których utrudniona jest penetracja roztworu. Jednakże, należy podkreślić, że obie organogliny stanowią tani i efektywny materiał do immobilizacji uranu, na co wskazuje ostateczne unieruchomienie-zablokowanie uranu w strukturze.



[1] H. Akcay, F. Kurtulmus, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1995**, 200, 529-54.

[2] N. Megouda, M.S. Hamlat, H. Kadi, H.Saibi, A.Gherbi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2007**, 272, 75-79.

[3] X. Sun, X. Huang, X. Liao, B. Shi., *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 179, 295-302.

**APPLICABILITY OF SELECTED STILBENE DERIVATIVES FOR MONITORING OF
RADICAL POLYMERIZATION PROCESSES BY FLUORESCENCE PROBE
TECHNOLOGY**

Joanna Ortyl², Mariusz Galek¹, Roman Popielarz²

¹Jagiellonian University, Department of Chemistry, Ingardena 3, 30-060 Kraków

²Institute of Organic Chemistry and Technology, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Cracow University of Technology, Warszawska 24, 31-155 Kraków, Poland, galek@o2.pl

Photoinduced free radical polymerization is one of the most often used processes in modern photochemical technologies. The photopolymerization is used for solvent-free production of polymer coatings applied on different products. Monitoring of rapid processes requires an appropriate fast measurement method and fast data acquisition and processing. From among the methods used for monitoring of polymerization processes, Fluorescence Probe Technology (FPT) is such a method well suited for monitoring of rapid photopolymerization processes in real time [1,2,3] (Fig.1.).

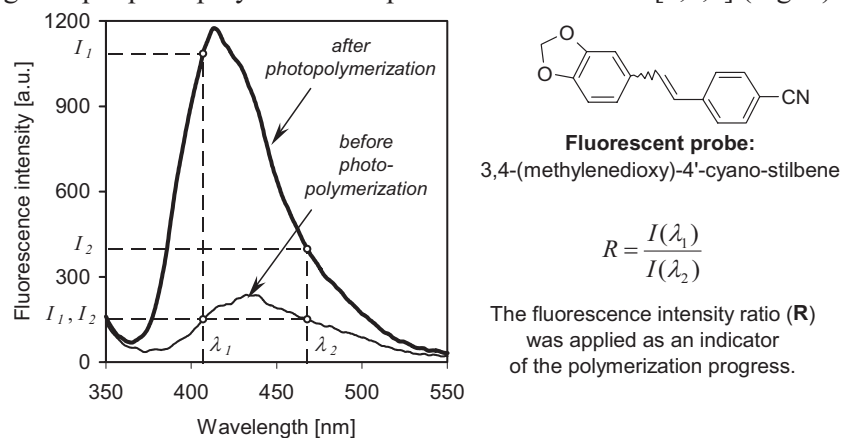


Fig.1. Example fluorescence spectra of fluorescent probe before and after photopolymerization of PEGDA monomer, showing the way the monitoring wavelengths for the ratio (R) were selected.

Applicability of a series of stilbene derivatives as fluorescent probes for monitoring of free radical photopolymerization by Fluorescence Probe Technology (FPT) has been studied. Poly(ethylene glycol) diacrylate was applied as a model monomer. It has been found that the probes containing electron withdrawing substituents shift their fluorescence spectrum with progress of free radical polymerization of the monomer, which enables monitoring of the polymerization progress using the fluorescence intensity ratio measured at two different wavelengths as the progress indicator.

This work was supported by Foundation for Polish Science within the VENTURES project and was cofinanced from the European Regional Development Fund within the Innovative Economy Operational Programme of European Union.

[1] J. Ortyl, K. Sawicz, R. Popielarz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 48 (2010) 4522.

[2] P. Bosch, A. Fernandez-Arizpe, J.L. Mateo, F. Catalina, C. Peinado, *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, 153 (2002) 135.

[3] Z.J. Wang, J.C. Song, R. Bao, D.C. Neckers, *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics*, 34 (1996) 325.

NMR W BADANIACH ARONII

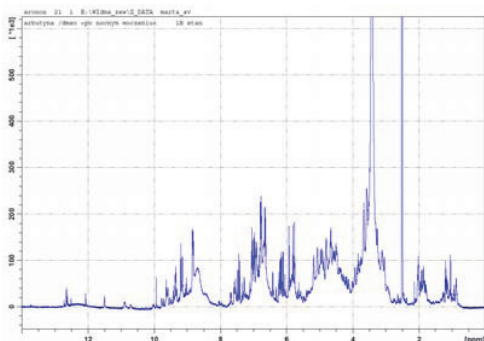
Małgorzata Gawryś, Iwona Wawer

*Zakład Chemii Fizycznej, Wydział Farmaceutyczny Warszawski Uniwersytet Medyczny
ul. Banacha 1, 02-097 Warszawa, malgorzata.gawrys85@gmail.com*

Aronia czarnoowocowa należy do rodziny *Rosaceae*. Dzięki wysokiej zawartości związków polifenolowych, takich jak antocyjany i katechiny, łączy w sobie właściwości czerwonego wina i herbaty. Jednak właściwości prozdrowotne aronii czarwonowocowej pozostają niedocenione. Aktywność biologiczna owoców aronii zależy od ich składu chemicznego, który z kolei zależy od czynników takich jak pora zbioru, gleba czy nasłonecznienie.

Owoce aronii mają składniki typowe dla wszystkich owoców: 75-95% masy to woda, występują też cukry, w tym najwięcej glukozy i fruktozy, kwasy organiczne (jabłkowy, octowy, cytrynowy, winowy), aminokwasy i pektyny. Najbardziej interesujące są bioaktywne związki polifenolowe: kwasy fenolowe (kwas chlorogenowy i neochlorogenowy, kwas kawowy, p-kumarowy, galusowy, elagowy), antocyjany (cyjanidyno-3-galaktozyd, cyjanidyno-3-arabinozyd, cyjanidyno-3-ksylozyd, cyjanidyno-3-glikozyd), glikozydy kwercetyny oraz katechiny - wszystkie one są silnymi antyoksydantami [1].

Idealną metodą analizy materiału roślinnego jest spektroskopia NMR, która nie wymaga rozdzielania poszczególnych grup związków, co znacznie skraca proces przygotowania próbki. Badanie metodą NMR polegało na wykonaniu serii widm zliofilizowanego ekstraktu aronii (Aronox) w różnych rozpuszczalnikach.



Porcję zliofilizowanego ekstraktu z owoców aronii (z kapsułki) rozpuszczono w DMSO- d_6 , po czym wykonano widma 1H NMR. Kolejne porcje liofilizatu rozpuszczono w acetonie- d_6 oraz w D_2O . W przypadku, gdy ekstrakt nie rozpuścił się całkowicie analizie poddano roztwór znad osadu. Do przypisania sygnałów w widmach NMR wykorzystano dane literaturowe dla poszczególnych związków [2,3].

Najlepszym rozpuszczalnikiem okazał się DMSO. Widmo Aronoxu wykonane w tym rozpuszczalniku zawiera liczne sygnały pochodzące zarówno od antocyjanów, katechin oraz kwasów fenolowych.

Uzyskane wyniki będą stanowiły podstawę do badań metabolomicznych ekstraktów z aronii.

[1] J. Oszmiański, A. Wojdyło, *Eur Food Res and Technol*, **2005**, 221, 809-813.

[2] Hee-Su Kim, Shin Jung Park, Sun-Hee Hyun *Food Res Int*, **2011**

[3] E. M. Sánchez Pérez, M. J. Iglesias, F. López Ortiz, I. Sánchez Pérez *Food Chem*, **2010**, 122, 877-887

PLAZMOWO-KATALITYCZNE PRZETWARZANIE METANU

Agnieszka Górską, Krzysztof Schmidt-Szałowski, Krzysztof Krawczyk

*Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej,
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, agulta@wp.pl*

Metan jest cząsteczką o dużej trwałości i obojętności chemicznej, ale w zależności od sposobu prowadzenia procesu i zastosowanych substratów, z metanu można otrzymać szeroką gamę produktów. W ostatnich latach nastąpił intensywny rozwój badań nad przetwarzaniem metanu metodami plazmowymi lub połączonymi metodami plazmowo-katalitycznymi m.in. w węglowodory składające się z łańcuchów krótkich i prostych (etan, eten, etyn, propan), związki aromatyczne (benzen), alkohole (metanol) i aldehydy (formaldehyd).

Celem pracy było zbadanie procesu przetwarzania metanu w wyższe węglowodory w warunkach sprzęgania nieutleniającego w skojarzonym procesie plazmowo-katalitycznym oraz zbadanie stabilności katalizatora $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ w trakcie długotrwałych badań.

Nieutleniające sprzęganie metanu prowadzono w reaktorze wyładowania barierowego, w którym generowana była plazma o charakterze nierównowagowym. Wysokoenergetyczne elektrony, które są głównym nośnikiem energii w plazmie nierównowagowej, są inicjatorem reakcji (rodnikowych) ułatwiających przetwarzanie trwałych cząsteczek, takich jak metan. Dodatkowo specyfika wyładowania barierowego pozwala na umieszczenie ziaren stałego katalizatora bezpośrednio w szczelinie wyładowczej (w strefie plazmy), przez co zrealizowano skojarzony proces plazmowo-katalitycznego przetwarzania metanu.

Produktami przetwarzania metanu w procesach plazmowym i plazmowo-katalitycznym były węglowodory zawierające do 5 atomów węgla w cząsteczce, wodór oraz niewielkie ilości sadzy i polimerów. W obecności katalizatora $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ w temperaturze 240 °C uzyskano wzrost selektywności przetwarzania metanu w węglowodory C_2 , w tym przede wszystkim w etan. W obecności ziaren katalizatora w strefie plazmy otrzymano bardzo dobrą powtarzalność i stabilność procesu. Początkowo aktywność katalizatora w czasie procesu malała, ale po ok. 50 godzinach ulegała stabilizacji. Bez zastosowania plazmy, w temperaturze 240 °C katalizator nie wykazywał aktywności w reakcji przetwarzania metanu.

TEMPERATURE INFLUENCE ON HYDROGEN ELECTROSORPTION IN PALLADIUM AND ITS ALLOYS WITH GOLD AND PLATINUM

Katarzyna Hubkowska-Kosińska, Mariusz Łukaszewski, Andrzej Czerwiński

*Warsaw University, Department of Chemistry, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland,
khubkowska@chem.uw.edu.pl*

Noble metals and their alloys are in the electrochemists' interest since 1858 when Graham started to examine palladium properties. Since absorption in Pd had been discovered, scientists obtained a lot of other types of metal or alloy hydrides. Hydride creation by absorption of hydrogen in metal or alloy is a kind of energy storage, which is the reason why researches are carried on from many years.

Hydrogen electrosorption into Pd-rich (>70% at. Pd in the bulk) Pd–Pt and Pd–Au alloys has been studied in acidic solutions (0.5 M H₂SO₄) using cyclic voltammetry and chronoamperometry. Thin layers of alloys (ca. 1 μm) were prepared by electrodeposition at constant potential from a bath containing PdCl₂, HCl, HAuCl₄ or H₂PtCl₆ solutions. Various constitutions of alloys were obtained by changing deposition potential and bath composition.

The influence of temperature (in the range between 283 and 328 K), electrode potential and alloy bulk composition on hydrogen electrosorption properties is presented. It has been found that with increasing temperature the maximum amount of absorbed hydrogen decreases and the potential of absorbed hydrogen oxidation peak and the potential of the $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transition are shifted negatively. Pd alloying with Pt or Au results in lower potential of absorbed hydrogen oxidation peak and lower maximum amount of absorbed hydrogen.

The region of the $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transition for Pd–Pt alloys is shifted negatively with decreasing Pd content indicating lower thermodynamic stability of the β -phase and the process of the β -phase formation becomes less exothermic. In the case of Pd–Au alloys the phase transition region is shifted positively with decreasing Pd content what indicates higher thermodynamic stability of the β -phase and the process of the β -phase formation becomes more exothermic. The values of time needed for electrode saturation with hydrogen and its removal decrease with increasing temperature and increasing bulk content of the alloying metals. In the presence of both α - and β -phases of absorbed hydrogen the slow process of the phase transition controls the rate of the overall electrosorption process in thin Pd-based electrodes. [1,2,3,4].

[1] M. Łukaszewski, K. Hubkowska and A. Czerwiński, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 14567–14572.

[2] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, **2010**, 56, 235–242.

[3] M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, **2011**, 651, 131–142.

[4] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, **2011**, 56, 2344–2350.

**WYKORZYSTANIE SYSTEMU *LAB-ON-A-CHIP* DO OCENY WPLYWU
PROCEDUR TERAPII FOTODYNAMICZNEJ PROWADZONEJ
NA KOMÓRKACH A549 I BALB/3T3**

Elżbieta Jędrych, Zbigniew Brzózka

*Wydział Chemiczny, Zakład Mikrobioanalitiky, Politechnika Warszawska
ul. Noakowskiego, 00-664 Warszawa, ejedrych@ch.pw.edu.pl*

Terapia fotodynamiczna (PDT), jest metodą wykorzystywaną zarówno do diagnostyki jak i zwalczania nowotworów. Opiera ona swoje działanie na reakcji fototoksycznej, do której dochodzi w wyniku oddziaływania substancji fotouczulającej i światła o odpowiedniej dla danej substancji długości fali. Środek światłouczulający (lub jego prekursor – np. kwas 5-aminolewulinowy) w sposób selektywny gromadzi się w tkance charakteryzującej się przyspieszoną proliferacją komórek. W trakcie fotoaktywowania takiej komórki za pomocą światła powstają reaktywne formy tlenu, które wywołują stres oksydacyjny komórek i w efekcie ich śmierć. Badania nad wykorzystaniem tej metody w leczeniu klinicznym prowadzone są przede wszystkim w warunkach *in vitro*. Interesującym rozwiązaniem pozwalającym na optymalizację parametrów terapii fotodynamicznej jest wykorzystanie miniaturowych układów. Zastosowanie systemów typu „*Lab-on-a-Chip*” umożliwia bieżącą obserwację zachowania komórek w różnych warunkach oraz redukcję używanych reagentów i materiału biologicznego. Zaprojektowanie odpowiedniej geometrii mikrosystemu zapewnić może ponadto jednoczesną analizę kilku linii komórkowych lub badania różnych typów fotouczulaczy.

Celem badań było wykonanie oznaczania wpływu kwasu 5-aminolewulinowego (5-ALA) na komórki prawidłowe (Balb/3T3) oraz komórki nowotworowe (A549). Badania zostały przeprowadzone w miniaturowym systemie wykonanym ze szkła oraz PDMS-u – poli(dimetylosiloksanu). Mikroukład zawierał w swej strukturze szereg mikrokomór zapewniających miejsce wzrostu komórek oraz mikrokanały przeznaczone do wprowadzania związku. Komórki A549 oraz Balb/3T3 rosące w niezależnych mikroukładach poddano procedurze PDT we wcześniej zoptymalizowanych warunkach. Komórki inkubowano przez 4 godziny z 5-ALA, a następnie naświetlano promieniowaniem z diody laserowej, którego gęstość mocy wynosiła 30 J/cm². Efekt toksyczny w komórkach nowotworowych zaobserwowano już dwie godziny po naświetleniu, podczas gdy komórki prawidłowe nadal wzrastały i ulegały podziałom. Zaproponowany system „*Lab-on-a-Chip*” jest rozwiązaniem pozwalającym na przeprowadzenie i ocenę procedur PDT, jednocześnie wykorzystując szereg zalet wynikających z miniaturyzacji. Zastosowanie miniaturowego systemu umożliwiło obserwację śmierci komórkowej w czasie rzeczywistym, ponadto przepływ substancji w pewnym sposób odzwierciedlał warunki panujące w organizmie żywym. Uzyskane wyniki wskazują na to, iż skonstruowany mikrosystem może posłużyć jako narzędzie do optymalizacji parametrów mających istotne znaczenie w terapii fotodynamicznej. Pozwala on na szybkie porównanie wpływu procedur PDT na komórki nowotworowe i prawidłowe, co jest istotne dla określenia prawidłowości metody wykorzystywanej w walce z nowotworem.

WYDZIELANIE URANU Z DWUTLENKU TORU NAPROMIENIOWANEGO W REAKTORZE JĄDROWYM

Paweł Kalbarczyk, Halina Polkowska-Motrenko, Ewelina Chajduk

*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Laboratorium Jądrowych Technik Analitycznych
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, p.kalbarczyk@ichtj.waw.pl*

Tor jest pierwiastkiem, który może być użyty jako paliwo reaktorowe do nowej generacji reaktorów jądrowych. Zaawansowane prace badawcze związane z nim są prowadzone przez coraz większe rzesze instytutów oraz firm zajmujących się energetyką jądrową. Liderem są Indie, które wykorzystują paliwo oparte na torze w swoich elektrowniach jądrowych.

Tor jest pierwiastkiem paliworodnym. W wyniku reakcji z neutronami powstaje ^{233}U , który może być ponownie użyty w kampanii pracy reaktora. Zastosowanie toru zwiększa wydajność paliwa, wydłuża czas pracy zestawów paliwowych i redukuje liczbę powstających odpadów promieniotwórczych.

Wiedza dotycząca cyklu paliwa opartego na torze jest dużo mniejsza, niż opartego na uranie. Prowadzone badania umożliwiają poszerzenie wiadomości dotyczących charakterystyki tego paliwa oraz ewentualnego zastosowania prętów paliwowych opartych na torze w reaktorach używanych jądrowych obecnie, np. CANDU.

Prace dotyczyły procesu rozpuszczenia dwutlenku toru, optymalizacji tego procesu oraz wydzielenie frakcji uranowej z mieszaniny zawierającej tor, protaktyn oraz uran.

ThO_2 jest to jedna z najtrudniej rozpuszczalnych substancji chemicznych. Zaproponowano i zoptymalizowano procedurę rozpuszczania dwutlenku toru w mieszaninie stężonego kwasu azotowego, kwasu fluorowodorowego oraz azotanu glinu. Z otrzymanego roztworu wydzielano uran stosując chromatografię kolumnową.

Przebadano układy zawierające następujące żywice jonowymiennie i ekstrakcyjne, a mianowicie: TEVA, UTEVA, Dowex 50WX8, TOPO obsadzone na BioBeads SM2 oraz kwas azotowy o różnym stężeniu i jego mieszaniny z kwasem fluorowodorowym i azotanem glinu.

Na podstawie otrzymanych wyników, wytypowano układ składający się z dwóch kolumn. Na pierwszej kolumnie, TOPO/BioBeadsSM2, wydzielany jest protaktyn, a uran oraz tor nie są zatrzymywane. Na kolejnej kolumnie, zawierającej żywicę ekstrakcyjną TEVA, wydzielany jest uran.

Procedura została możliwie uproszczona, ze względu na prowadzenie prac w warunkach zwiększonej osłonności.

*Badania są częścią realizacji projektu PO IG UDA-POIG. 01.03.01-00-076/08-0
„Analiza efektów wykorzystania toru w jądrowym reaktorze energetycznym”.*

WPŁYW TEMPERATURY NA SORPCJĘ WODORU W STOPIE TYPU AB₅ W 1M ROZTWORZE NaOH

Małgorzata Karwowska¹, Andrzej A. Czerwiński^{1,2}

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

²*Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego,
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, mkarwowska@chem.uw.edu.pl*

Produkcja baterii nikielowo-wodorkowych jest jedną z ważnych gałęzi nowoczesnego przemysłu baterii ładowalnych. Ogniwa te – obok litowych – są w ciągłym użyciu i mają zastosowanie do zasilania niewielkich mobilnych urządzeń codziennego użytku (aparaty fotograficzne, kamery, telefony i in.) oraz do zasilania hybrydowych pojazdów elektrycznych (Hybrid Electric Vehicles, HEV). Badania podstawowe stopów metali jako materiałów anody w bateriach NiMH są kluczowym etapem w rozwoju ogniw nikielowo-wodorkowych.

W pracy zbadano elektrochemiczne właściwości stopu wodorochłonnego typu AB₅ (LaMm-Ni_{4,1}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,45}) w 1M roztworze NaOH w zakresie temperatur od (-)10°C do 40°C. Zastosowano technikę elektrody o ograniczonej objętości (Limited Volume Electrode, LVE). Badania prowadzono metodami chronowoltamperometrii cyklicznej i chronoamperometrii.

Materiał wodorochłonny aktywowano techniką chronowoltamperometrii cyklicznej. Zauważono wzrost prądów anodowych w kolejnych 40 cyklach, co świadczy o zmianach w strukturze stopu (pęknięcia, chropowacenia), które sprzyjają absorpcji wodoru. Dodatkowo ze zmianą temperatury zmienia się położenie maksimum piku anodowej desorpcji w kierunku niższych potencjałów. Świadczy to o wpływie temperatury na ilość absorbowanego wodoru oraz na szybkość absorpcji.

Zaobserwowano spadek wartości współczynnika dyfuzji (D) ze wzrostem stopnia nasycenia elektrody wodorem (state of charge, SOC). Ponadto wykazano, że wartości D rosną ze wzrostem temperatury pomiaru. Wyznaczono zależności ln(D) od odwrotności temperatury dla różnych SOC. Liniowość tych wykresów świadczy o spełnionej zależności Arrheniusa w danym zakresie temperatur, a to – o aktywowanym termicznie przenoszeniu wodoru. Ponadto oznacza to, że w tym zakresie temperatur zarówno współczynnik przedeksponencjalny, jak i energia aktywacji są niezależne od temperatury. Wyliczono energię aktywacji dla tego procesu i stwierdzono, że energia rośnie ze wzrostem SOC.

Na podstawie analizy krzywych chronoamperometrycznych uznano, że szybkość desorpcji wodoru z materiału elektrody jest limitowana jego dyfuzją wewnątrz materiału, a ta może być opisana jako dyfuzja z warstwy o skończonej objętości.

Z ładunków desorpcji wodoru wyznaczono pojemność właściwą badanego stopu i zarejestrowano spadek pojemności poniżej temperatury 25°C.

Uzyskane wyniki są zgodne z proponowanymi w literaturze dla podobnych układów pomiarowych.

**MIKROKAPSUŁKI POLIMEROWE OTRZYMANE NA DRODZE
FOTOPOLIMERYZACJI – SYNTEZA ORAZ CHARAKTERYSTYKA**

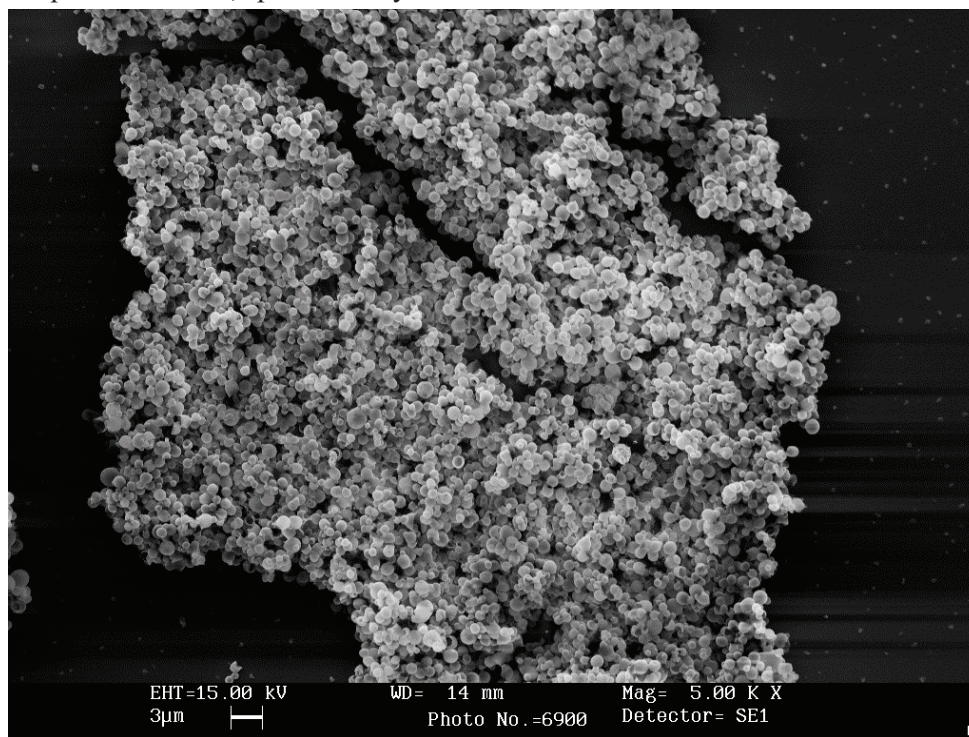
**Krystyna Kijewska¹, Marcin Pisarek², Jarosław Stolarski², Paweł Krysiński¹,
Maciej Mazur¹**

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

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

³*Instytut Paleobiologii PAN, ul. Twarda 51/55 00-818 Warszawa,
kkijewska@chem.uw.edu.pl*

Badania dotyczą procedury przygotowania submikronowych sferycznych lub półsferycznych kapsułek polimerowych na drodze fotopolimeryzacji pirolu. Puste struktury są następnie wykorzystywane do zamykania różnych indywiduali chemicznych, takich jak barwniki fluorescencyjne, nanocząstki magnetyczne lub jony. Do charakterystyki otrzymanych kapsułek wykorzystano następujące techniki mikroskopowe i spektroskopowe: skaningowa mikroskopia elektronowa, transmisyjna mikroskopia elektronowa, mikroanaliza rentgenowska, spektroskopia fotoelektronów, spektroskopia ramanowska, spektroskopia podczerwieni z transformacją Fouriera, mikroskopia konfokalna, spektrofotometria.



Rys.1 Zdjęcie SEM kapsułek polipirolowych

INICJOWANA RADIACYJNIE REDUKCJA CO₂ W ŚRODOWISKU WYBRANEJ CIECZY JONOWEJ

**Rafał Kocia, Jan Grodkowski, Jacek Mirkowski, Tomasz Szreder,
Małgorzata Nyga, Agnieszka Sulich**

*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Zakład Naukowy – Centrum Badań i Technologii
Radiacyjnych, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, r.kocia@ichtj.waw.pl*

Ciekłe w temperaturze pokojowej sole zwane cieczami jonowymi (CJ) są rozważane jako nietlone i niepalne, ekologiczne rozpuszczalniki dla różnych reakcji. Poprawa stereoselektywności oraz wydajności reakcji w CJ, sprawia, iż są one więcej niż tylko przyjaznym dla środowiska substytutem lotnych związków organicznych. Poza tym, dzięki ich specyficznym własnościom, CJ mają wiele potencjalnych zastosowań m.in. w biochemii, inżynierii chemicznej, biofizyce, elektronice, produkcji energii.

Ważnym zagadnieniem badawczym z punktu widzenia ekologii jest zastosowanie CJ do konwersji CO₂, w użyteczny energetycznie produkt. Według publikowanych raportów obecny poziom CO₂ jest o ponad 1/3 wyższy w porównaniu z okresem przed industrialnym. Istnieją przypuszczenia, że następstwa tego zjawiska, do tej pory słabo odczuwalnego, mogą w przyszłości dramatycznie zmienić los planety. Zagadnieniu temu poświęca się ostatnio coraz więcej uwagi w literaturze naukowej. Dzięki dużej rozpuszczalności CO₂, w CJ rozpuszczalniki te stanowią doskonałe środowisko do prowadzenia konwersji tego gazu. Jedną z rozważanych metod prowadzących do efektywnej redukcji CO₂ jest opracowanie katalizatora poprzez radiacyjną i fotochemiczną redukcję jonów metali przejściowych prowadzącą do powstawania nanocząsteczkowych agregatów metalu.

Celem badań będzie uzyskanie efektywnych katalizatorów w postaci zredukowanych form kompleksów metali przejściowych jak również w postaci stabilizowanych układów nanocząsteczek. Prowadzone obecnie prace, metodą nanosekundowej radiolizy impulsowej, radiacyjnej redukcji w cieczach jonowych umożliwią selekcję grupy kompleksów oraz jonów metali pod kątem ich przydatności do postawionego celu. Dodatkowo komplementarne pomiary metodą laserowej fotolizy umożliwią wprowadzenie nowych typów CJ, w których generacja chemicznie aktywnych produktów przejściowych jest trudna lub niemożliwa do wykonania techniką radiolizy impulsowej.

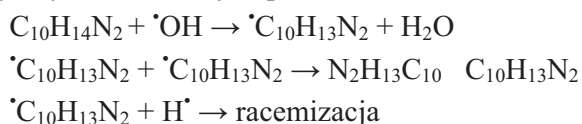
Wiodącą w naszych badaniach solą jest bis[(trifluorometylo)sulfonylo]imid metylotributyloamoniowy, [MeBu₃N][NTf₂]. Do wstępnych eksperymentów wybrano p-terfenyl, TP, którego anionorodnik był często używany w fotochemicznej redukcji CO₂. Ponadto nietrwałe pochodne TP, m.in. anionorodniki, kationorodniki posiadają maksima absorpcji w zakresie UV/VIS i w związku z tym są dogodne do obserwacji metodą szybkiej spektrofotometrii.

DWA OBLICZA NIKOTYNY

Katarzyna Kosno, Monika Celuch, Jacek Mirkowski, Dariusz Pogocki

*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, k.kosno@ichtj.waw.pl*

Nikotyna (3-(1-metylo-2-pirolidyno)pirydyna, $C_{10}H_{14}N_2$) jest naturalnym alkaloidem obecnym w liściach tytoniu. Występuje w postaci dwóch enancjomerów: *R* i *S*. (*S*)-nikotyna jest bardziej aktywna biologicznie i dominuje w produkcie naturalnym. Natomiast, w przypadku (*R*)-nikotyny powstaje ok. 80-krotnie mniej toksycznych i kancerogennych metabolitów. Nikotyna jest agonistą receptorów acetylocholinowych (nAChRs), które są włączone w różne funkcje mózgu, jak zdolności poznawcze, rozwój neuronalny, uczenie się czy tworzenie wspomnień. Zasadniczy spadek liczby receptorów nAChRs towarzyszący chorobom neurodegeneracyjnym, jak choroby Alzheimer'a i Parkinson'a, jest częściowo wynikiem destruktywnego działania rodników hydroksylowych ($\cdot OH$). Są one niezwykle reaktywne i atakują większość składników komórkowych, w tym receptory nAChRs. Nikotyna łatwo przechodzi przez barierę krew-mózg i reaguje z rodnikami $\cdot OH$ z wytworzeniem neutralnych oraz mniej reaktywnych rodnikowych produktów [1]:



Pomimo, że cząsteczka nikotyny od wielu lat jest przedmiotem zainteresowania badaczy z różnych dziedzin, istnieje wciąż zbyt mało danych na temat procesów rodnikowych z jej udziałem. Ponadto uzyskane do tej pory dane kinetyczne dla reakcji rodników $\cdot OH$ z nikotyną [1] są wyraźnie niespójne z kinetyką wyznaczoną dla reakcji rodników $\cdot OH$ z molekularnymi fragmentami nikotyny, tj. pirydyną i pirolidyną [2,3].

W celu poznania mechanizmu rodnikowych procesów nikotyny oraz wyznaczenia stałej szybkości reakcji z rodnikiem $\cdot OH$ zastosowałam technikę radiolizy impulsowej z detekcją UV-Vis. Etapem inicjującym reakcje wolnorodnikowe w roztworze wodnym była radioliza wody. Wyznaczona wartość stałej szybkości reakcji nikotyny z rodnikiem $\cdot OH$ w fizjologicznym pH(7,4) wynosi $(3,8 \pm 0,1) \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. W celu zbadania wpływu stanu protonacji cząsteczek nikotyny na wartość stałej szybkości dla tej reakcji, przeprowadziłam radiolizę w szerszym zakresie pH (1-10). Otrzymane wyniki wskazują na to, że stała $k_{(Nic + \cdot OH)}$ zależy od pH i zmniejsza się stopniowo od wartości $8,3 \pm 0,1 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ w pH 10 do wartości $3,2 \pm 0,2 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ w pH 1. Jednakże wartość stałej szybkości uzyskana w fizjologicznym pH wydaje się być wystarczająca, przy zapewnieniu odpowiedniego stężenia *S*- (lub lepiej *R*-) nikotyny, do skutecznego zmiatania rodników $\cdot OH$, a tym samym ochrony komórek nerwowych i receptorów nAChRs. W celu lepszego poznania mechanizmu wspomnianej reakcji, obecnie przeprowadzane są badania nad reakcją rodnika $\cdot OH$ z pirydyną i pirolidyną, składowymi cząsteczkami nikotyny.

[1] WZ. Li, SL. Wang, M. Wang, XY. Sun, YM. Ni, *Spectrosc. Spect. Anal.* **2002**, 23, 481–484.

[2] N. Getoff, S. Solar, K. Sehested, J. Holcman, *Rad. Phys. Chem.* **1993**, 41, 825-834.

[3] N. Getoff, F. Schwörer, *Radiation Res.* **1970**, 41, 1-14.

INFLUENCE OF RHODIUM ADDITIVE ON HYDROGEN ELECTROSORPTION IN PALLADIUM-RICH Pd-Rh ALLOYS

Urszula Koss, Mariusz Łukaszewski, Andrzej Czerwiński

*University Of Warsaw, Faculty of Chemistry
Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland, ukoss@chem.uw.edu.pl*

Nowadays, when the supplies of natural resources are almost depleted, it seems necessary to search for new sources of energy. Thanks to its numerous advantages (such as high value of energy, availability, non-toxicity) hydrogen can be a widely used source of energy. However, due to the danger of explosion connected with hydrogen storage in gas or liquid phase, other forms of hydrogen storage are still investigated. Metal-hydrogen systems application seems to be one of the most promising solution. Pd and its alloys with noble metals are model systems widely studied to understand the process of hydrogen absorption in solid materials.

Hydrogen electrosorption into Pd-rich (> 80% at. Pd in bulk) Pd-Rh alloys has been studied in acidic solutions (0.5 M H₂SO₄) using cyclic voltammetry and chronoamperometry. The influence of temperature (in the range between 283 K and 328 K), electrode potential and alloy bulk composition on hydrogen electrosorption properties of Pd-Rh alloys is presented.

It was confirmed that the addition of small amounts of Rh (below 10% at.) to Pd-Rh alloys increases the maximum hydrogen solubility in the β phase region (maximum in Fig. 1).

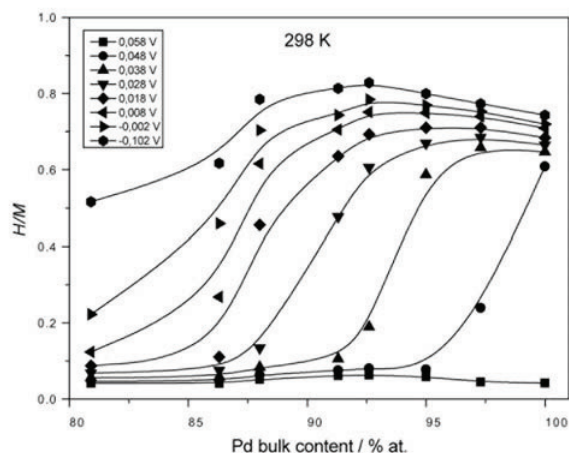


Fig. 1. The influence of alloy bulk composition on the amount of hydrogen electrosorbed at various potentials.

It has been found that the addition of Rh to Pd-Rh alloys decreases the potential of the oxidation peak of absorbed hydrogen and decreases the potential of the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition. Increasing temperature decreases the potential of the oxidation peak of absorbed hydrogen, the maximum hydrogen solubility and the potential of the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition. The two-phase region in the Pd-Rh-H system narrows with temperature increase and Pd content decrease.

ZNAKOWANIE PEPTYDÓW KOMPLEKSAMI TECHNETU-99M POPRZEZ ZMODYFIKOWANĄ C-KOŃCOWĄ GRUPĘ KARBOKSYLOWĄ

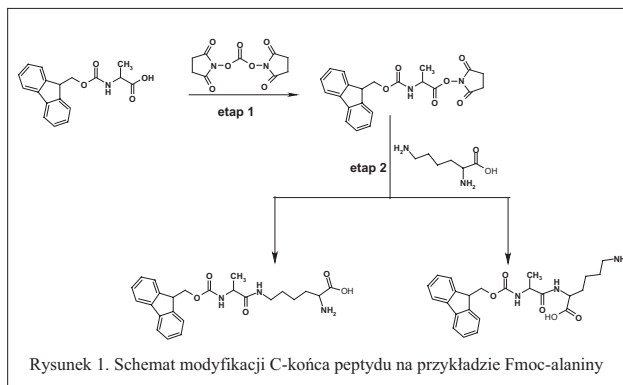
Przemysław Koźmiński, Ewa Gniazdowska, Leon Fuks

*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, p.kozminski@ichtj.waw.pl*

Obecnie w medycynie nuklearnej coraz większą rolę odgrywają radiofarmaceutyki receptorowe. Są to znakowane krótkożyciowymi radionuklidami cząsteczki biologicznie czynne (peptydy, fragmenty przeciwciał monoklonalnych) wprowadzane do organizmu w celach diagnostycznych lub terapeutycznych. Technet-99m, ze względu na niemal idealne właściwości jądrowe ($E(\gamma)=140\text{ keV}$, $t(1/2)=6\text{ h}$) oraz bardzo bogatą chemię koordynacyjną [1], jest najczęściej stosowanym radionuklidem w radiofarmaceutykach diagnostycznych. Do najbardziej skutecznych ligandów chelatujących kation technetu-99m należą izocyjaniany [2]. W postaci estru kwasu bursztynowego mogą one również pełnić rolę dwufunkcyjnych ligandów (CN-BFCA) [3]. Biomolekuła, w zależności od lokalizacji sekwencji aminokwasów odpowiedzialnych za jej powinowactwo do receptora, może być przyłączona do łącznika CN-BFCA za pośrednictwem N-terminalnej grupy aminowej lub C-terminalnej grupy karboksylowej.

Celem niniejszej pracy było zaprojektowanie i doświadczalne sprawdzenie możliwości sprzęgania CN-BFCA z peptydem za pośrednictwem jego C-końcowej grupy karboksylowej. Jako związek modelujący peptyd wybrano aminokwas alaninę z zablokowaną za pomocą grupy zabezpieczającej Fmoc N-terminalną grupą aminową. Opracowana procedura modyfikacji C-końca peptydu składa się z 2 etapów (Rys. 1), przy czym substrat używany w drugim etapie – lizyna została wybrana na drodze doświadczalnej spośród kilku innych typowanych związków, zawierających w cząsteczce dwie pierwszorzędowe grupy aminowe.

Otrzymany związek **Fmoc-Ala-Lys**, poprzez wolną grupę aminową lizyny, połączono z CN-BFCA. Następnie, po usunięciu grupy blokującej Fmoc, końcowy produkt **CN-Lys-Ala**, jako monodentny ligand izonitrylowy, został użyty do syntezy koniugatów technetowych: $^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}_{\text{NO}})(\text{CN-Lys-Ala})$, $^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}_{\text{SO}})(\text{CN-Lys-Ala})$ i $^{99m}\text{Tc}(\text{NS}_3)(\text{CN-Lys-Ala})$.



[1] W.A.Volkert, T.H. Hoffmann, *Chem.Rev.* **1999**, 99, 2269-2292.

[2] J. Reubi, M. Gugger, B. Waser, *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* **2002**, 29,855-862.

[3] N. I. Gorshkov, R. Schibli, A.P. Schubiger, A.A. Lumpov, A.E. Miroslavov, D.N. Suglobov, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4757-4763.

SELECTIVE PHOTO-OXIDATION OF GLUCOSE BY ZEOLITE-SUPPORTED NANOMETRIC TITANIA CATALYST

Juan Carlos Colmenares, Agnieszka Magdziarz

*Institute of Physical Chemistry of Polish Academy of Sciences,
Kasprzaka 44/52, 01- 224 Warsaw, amagdziarz@ichf.edu.pl*

Heterogenous photo-catalysis has revealed as an efficient method for purifying water and has been extensively used for the complete mineralisation of pollutants.[1]. On the other hand, the possibility of carrying out selective photo-oxidation seems to be very interesting, as permits to obtain chemicals, which can be useful in the successive synthesis.[2]. In this context, glucose was used as a representative molecule of cellulose structure in the process of photo-catalytic selective oxidation of cellulosic biomass residues, which can be easily found in agricultural and municipal wastewaters. Selective photo-oxidation of biomass not only permits removing these waste substances from water but simultaneously can provide a wide range of high added-value chemicals including some of the so-called platform chemicals (Fig.1).

The use of ultrasonic irradiation during the photo-catalyst preparation has been reported to help to obtain homogenous nanoparticles, to lead to an increase in specific surface area and to synthesize more active photo-catalysts [1]. In this work, TiO₂ was synthesized applying ultrasound irradiation to help the acid hydrolysis of the titania precursor and, additionally, to have a better dispersion of TiO₂ on the support. Different titania-based photocatalysts (bare ones and supported on high surface area materials, such as zeolites) have been synthesized by the ultrasound assisted sol-gel method. Moreover, the effect of adding polyethylene glycol as a template (porosity precursor) was also studied. Catalysts were characterized by different physical methods, such as: N₂-isotherms, XRD, UV-Vis spectroscopy, and tested in the reaction presented schematically in Fig.1. All catalytic reactions were performed in a cylindrical double-walled immersion well reactor. Irradiation source of the reaction solution was UV light medium pressure 125 W Hg lamp (maximum emission 365 nm). The reaction products were followed by HPLC-RI and identified by LC-MS.

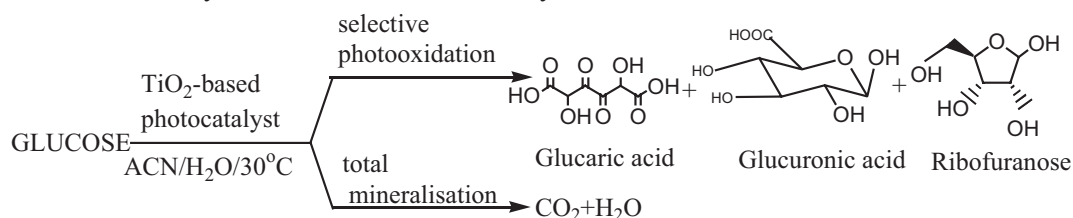


Fig. 1 Plausible reaction pathways

This research was supported by a Marie Curie International Reintegration Grant within the 7th European Community Framework Programme. Anna Bielejewska and Paulina Dobosz are kindly thanked for their help during HPLC analysis.

[1] J.C. Colmenares, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J.Urbano *Appl. Catal. A* **2006**, 306, 120-127

[2] K.I. Shimizu, H. Akhane, T. Kodama, Y. Kitayama, *Appl. Catal. A* **2004**, 269, 75-80

**THE STUDY OF THE SPIN TRAPPING OF HYDROXYL RADICAL BY CYCLIC
NITRONES: A DENSITY FUNCTIONAL THEORY APPROACH AND ELECTRON
SPIN RESONANCE**

Katerina Makarova¹, Ekaterina V. Rokhina²

¹*Department of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Warsaw Medical University,
Zwirki i Wigury 61, 02-091 Warsaw, Poland, kmakarova@wum.edu.pl*

²*Laboratory of Biophysics and Wageningen NMR Centre, Wageningen University,
Dreijenlaan 3, 6703 HA Wageningen, The Netherlands*

The role of reactive oxygen species such as hydroxyl radical (OH) in physiological and pathological processes has been extensively studied [1]. Efficient radical trapping and their accurate characterization are needed for understanding biological mechanisms involving free radicals. The 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO), 5-Diisopropoxyphosphoryl-5-methyl-1-pyrroline N-oxide (DIPPMPO) and 4-hydroxy-5,5-dimethyl-2-trifluoromethylpyrroline-1-oxide (FDMPO) have been employed as spin traps for electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopic radical detection. Energies of optimized geometries of nitrones and their corresponding OH adducts were calculated using density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31+G (d) level. Additionally, DFT approach was used to predict the thermodynamics of formation of the hydroxyl radical adduct of DMPO, DIPPMPO and FDMPO in gas and aqueous systems.

[1] Halliwell, B.; Gutteridge, J. M. C. *Free Radicals in Biology and Medicine*; Oxford University Press: Oxford, 1999.

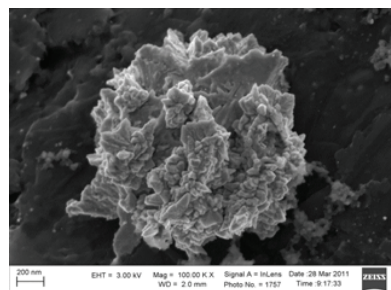
**OTRZYMYWANIE CIENKICH WARSTW KOMPOZYTÓW POLIMERÓW
PRZEWODZĄCYCH Z METALAMI NA STAŁYCH PODŁOŻACH ORAZ BADANIE
WPLYWU RODNIKÓW NA STRUKTURĘ METALICZNYCH WYTRĄCENÍ**

Sylwia Malinowska, Marianna Gniadek, Zbigniew Stojek, Mikołaj Donten

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii,
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa, smalinowska@chem.uw.edu.pl*

Przewodzące powłoki polimerowe posiadają unikalne właściwości elektrochemiczne. W sieć polimerową wbudować można nanocząstki metali, które powodują zwiększenie przewodnictwa elektrycznego polimerowego filmu, oraz poprawę jego właściwości elektrokatalitycznych [1]. Modyfikując opracowaną w naszym laboratorium technikę chemicznej syntezy kompozytorów polimer przewodzący-metal udało nam się opracować metodę pokrywania różnego typu podłoża cienką warstwą czystego polimeru przewodzącego, lub polimeru zawierającego w swojej matrycy nanocząstki metalu [2]. Technika ta polega na chemicznej polimeryzacji prowadzonej na granicy faz ciecz/ciecz. Faza wodna zawiera utleniacz (np. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HAuCl_4 , AgNO_3) natomiast faza organiczna monomer (najczęściej pirol). Uzyskaliśmy w ten sposób czysty bądź zawierający nanostrukturalne mikrocząstki metalu film polimerowy. Struktura warstwy otrzymanej w takim procesie jest jednorodna, a powłoka dokładnie pokrywa podkład. Metoda ta może być stosowana do modyfikacji powierzchni różnego typu elektrod stałych.

W dalszych badaniach warstwy kompozytów polipirol- złoto poddawaliśmy działaniu wolnych rodników OH^\cdot . Niedawno odkryto, iż powierzchnia złota poddana działaniu roztworu Fentona ulega wygładzeniu [3]. Wykorzystując ten fakt udało na się wytrawić część cienkiego polimerowego filmu oraz złotych nanokrystalitów wchodzących w skład kompozytu. Zdjęcia SEM przedstawiają powierzchnię grafitu pokrytego kompozytem polipirol-złoto przed (A) i po (B) wystawieniu go na działanie wolnych rodników:



Podsumowując można stwierdzić, że udało się nam opracować nową, prostą i skuteczną procedurę wytwarzania materiałów kompozytowych polimer przewodzący metal na dowolnym podłożu w tym na podkładzie o bardzo rozwiniętej powierzchni. Kompozyty te mogą mieć potencjane zastosowanie jako katalizatory np. w reakcji elektrotleniania. Obecnie trwają próby wprowadzenia nanokrystalitów półprzewodnika do cienkiej warstwy polimeru.

[1] M. Gniadek, S. Malinowska, M. Donten, Z. Stojek, *Anal. Chem.*, 82 (2010) 469 – 472.

[2] M. Gniadek, M. Donten, Z. Stojek, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 7737 – 7744.

[3] A. M. Nowicka, U. Hasse, M. Hermes, F. Scholz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 1061 – 1063.

HIGH-PRESSURE VOLUMETRIC PROPERTIES OF IONIC LIQUIDS

Dobrochna Matkowska, Tadeusz Hofman

*Zakład Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, dmatkowska@ch.pw.edu.pl*

Room-temperature ionic liquids (ILs) are organic salts that are in the liquid state at ambient conditions, mainly as a result of the low lattice energy due to the asymmetric cations and weak coulombic forces [1,2]. Ionic liquids, a novel class of green solvents, have some unusual features such as low vapour pressure, excellent solvent power for both organic and inorganic compounds. Ionic liquids can be tailored or tuned to provide a desired density, viscosity, melting point, hydrophobicity and many more to suit the requirements of a particular process. Ionic liquids have received much attention as solvents in organic synthesis [3,4], homogeneous and biphasic transfer catalysts [5,6,7] and separation processes [8,9,10].

Pressure–volume–temperature (*PVT*) measurements of the pure ionic liquids containing the same anion were performed using a vibrating tube densimeter over the temperature range (283.15 to 353.15) K and pressure range (0.1 to 35) MPa. These ILs were chosen to provide an understanding of the influence of the cation alkyl chain length. Experimental densities have been correlated by the Tait equation with the temperature dependent parameters. The isobaric expansivity and isothermal compressibility have been calculated. The exceptionally strong influence of pressure and temperature on these properties has been observed.

-
- [1] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.* **2003**, 3, 156–164.
- [2] P. Scovazzo, D. Camper, J. Kieft, J. Poshusta, C. Koval, J. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 6855–6860.
- [3] J.A. Boon, J.A. Levisky, J.L. Pflug, J.S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 480–483.
- [4] S.E. Fry, N.J. Pienta, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6399–6400.
- [5] H. Zhao, *Chem. Eng. Commun.* **2006**, 193, 1660–1677.
- [6] R. Sheldon, *Chem. Commun.* **2001**, 2399–2407.
- [7] H. Wong, S. Han, A.G. Livingston, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 1338–1341.
- [8] E. Bates, R. Mayton, I. Ntai, J. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 926–927.
- [9] J.G. Huddleston, H.D. Willauer, R.P. Swatloski, A.E. Visser, R.D. Rogers, *Chem. Commun.* **16**, 1765–1766.
- [10] L. Blanchard, J. Brennecke, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 287–292.

BADANIA NAD SYNTEZĄ I WŁAŚCIWOŚCIAMI POLI(WĘGLANO-URETANÓW) WYKAZUJĄCYCH EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU.

Magdalena Mazurek, Karolina Tomczyk, Gabriel Rokicki

*Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, mmazurek@ch.pw.edu.pl*

Materiały z pamięcią kształtu należą do grupy materiałów inteligentnych, które pod wpływem zewnętrznych bodźców takich jak zmiana temperatury, pH czy promieniowanie UV mają możliwość zmiany kształtu.[1] Zmiana ta polega na przejściu z kształtu tymczasowego (nadanego na przykład poprzez rozciąganie), do zapamiętanego kształtu pierwotnego – w przypadku polimerów zwykle nadawanego w procesie sieciowania.

W niniejszej pracy przedstawiono badania nad właściwościami poli(węglano-uretanów) wykazujących efekt pamięci kształtu. Otrzymywano je w reakcji poliaddycji diizocyjanianu izoforonu i oligo(węglanów alkilenu) bez udziału katalizatora, z wykorzystaniem wody jako przedłużacza łańcucha. Stosowane oligowęglany syntezowane były metodą dwuetapową na podstawie węglanu dimetylu oraz dioli terminalnych o różnej długości łańcuchu węglowodorowego.[2] Charakteryzowały się ciężarem cząsteczkowym w granicach 1600-5000.

Produkty otrzymane na podstawie dłuższych dioli (10 i 12 atomów węgla) wykazywały efekt pamięci kształtu. W przypadku oligowęglanów otrzymanych na podstawie dioli zawierających 4-6 atomów węgla efektu takiego nie zaobserwowano. Otrzymane PUR w odróżnieniu od powszechnie znanych materiałów z pamięcią kształtu, nie wymagają utrwalania kształtu tymczasowego poprzez zmianę temperatury. Wyznaczono stopień powrotu do kształtu pierwotnego oligo(węglanów dodekametylenu) oraz oligo(węglanów dekametylenu) i wynosił on $97 \pm 1,0\%$ oraz $96 \pm 2,2\%$ Stopień zachowania kształtu tymczasowego wynosi odpowiednio $70 \pm 2,0\%$ oraz $69 \pm 3,6\%$.

Zbadano również właściwości mechaniczne otrzymanych poliuretanów - wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie względne przy zerwaniu wynoszą odpowiednio $41 \pm 3,5$ MPa oraz 400-600% w zależności od użytego oligowęglanu.

Przeprowadzono także analizy DMA, TGA i DSC otrzymanych poliuretanów. Na podstawie analizy DSC wyznaczono temperatury zeszklenia, topnienia i krystalizacji segmentów miękkich oraz dysocjacji wiązań wodorowych – niezwykle istotnych w przypadku sieciowanych fizycznie materiałów z pamięcią kształtu. Temperatura degradacji termicznej otrzymanych materiałów została wyznaczona na podstawie analizy termogravimetrycznej – 2% ubytek masy następował w przedziale temperatur 245-291 °C. Dynamiczna analiza mechaniczna pozwoliła na wyznaczenie gęstości usieciowania oraz zdolności otrzymanych materiałów do magazynowania i rozpraszania energii. Na podstawie widm w podczerwieni wyznaczono stopień separacji fazowej (indeks wiązań wodorowych).

[1] A. Lendlein, S.Kelch: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2034- 2057.

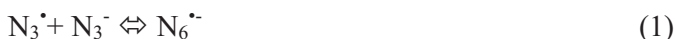
[2] K. Tomczyk, P. Parzuchowski, et al.: *Polimery* **2010**, 55, 366-372.

RÓŻNICE WARTOŚCI STAŁEJ RÓWNOWAGI W CIECZACH JONOWYCH W PORÓWNIANIU DO KLASYCZNYCH ROZPUSZCZALNIKÓW

Małgorzata Nyga, Jan Grodkowski, Rafał Kocia, Jacek Mirkowski, Tomasz Szreder
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Zakład Naukowy – Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, m.nyga@ichtj.waw.pl

Badania nad cieczami jonowymi (ionic liquids) należą do szybko rozwijającego się działu chemii. Związki te to potencjalne rozwiązanie dla wielu technologicznych problemów. Ich właściwości takie jak niska prężność par, niepalność, możliwość wielokrotnego użycia czynią je bardzo atrakcyjną alternatywą w stosunku do klasycznych rozpuszczalników. Dodatkowo, właściwości cieczy jonowych można zmieniać poprzez kombinację anion – kation w celu uzyskania żądanych parametrów takich jak lepkość, hydrofilowość, hydrofobowość, temperatura topnienia. Ciecze jonowe okazują się być doskonałym medium do śledzenia kinetyk i obserwacji widm spektralnych krótkożyciowych indywiduów.

Przedstawiono wyniki eksperymentów dotyczących generowania i reaktywności rodnika azydkowego N_3^{\bullet} i anionorodnika diazydkowego $N_6^{\bullet-}$ w cieczach jonowych: N,N-bistrifluorosulfonylo imidzie metylotributyloamoniowym ($MeBu_3NTf_2$), N,N-bistrifluorosulfonylo imidzie 1-heksylo 3-metyloimidazoliowym ($hmimNTf_2$) i N,N-bistrifluorosulfonylo imidzie trietyloamoniowym (Et_3NHNTf_2). Określono stałe równowagi reakcji (1)



dla cieczy jonowych o tym samym anionie (NTf_2^-), różniących się kationami ($MeBu_3^+$, $(hmim)^+$, $(Et_3NH)^+$). Metodą badawczą była radioliza impulsowa z detekcją spektrofotometryczną. W roztworze wodnym $N_6^{\bullet-}$ posiada pasmo absorpcji z maksimum przy 650 nm.[1]. Podobne pasmo absorpcji z maksimum przy 700 nm zaobserwowane w cieczach jonowych $MeBu_3NTf_2$, $hmimNTf_2$ zostało przypisane anionorodnikowi $N_6^{\bullet-}$. To charakterystyczne pasmo absorpcji nie pojawia się dla cieczy jonowej Et_3NHNTf_2 .

Otrzymane wyniki pokazały przesunięcie maksimum pasma absorpcji $N_6^{\bullet-}$ w stronę podczerwieni (~ 50nm) w cieczach jonowych w porównaniu do roztworów wodnych. Stała równowagi dla reakcji (1) w cieczy jonowej $MeBu_3NTf_2$ i $hmimNTf_2$ wynosi odpowiednio 7 ± 2 i 6 ± 1 . Stała równowagi w wodzie wynosi 0.33 [2] i 200 w acetonitrylu[3].

[1] Z.B. Alfassi, W.A. Prutz, R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1198.

[2] J.Butler, E.J.Land, A.J. Swallow, W.Prutz, *Radiat. Phys. Chem.* **1984**, 23, 265.

[3] M.S. Workentin, B.D. Wagner, F. Negri, M.Z. Zgierski, J. Luszytk, W. Siebrand, D.M. Wayner, *J.Phys.Chem.* **1995**, 99, 94.

MONITORING OF THE PROGRESS OF CATIONIC PHOTOPOLYMERIZATION WITH FLUORESCENT PROBES

Joanna Ortyl, Roman Popielarz

*Institute of Organic Chemistry and Technology, Faculty of Chemical Engineering and
Technology, Cracow University of Technology,
Warszawska 24, 31-155Kraków, jortyl@chemia.pk.edu.pl*

Photopolymerization processes are usually very fast, which is their basic advantage in practical applications, such as production of polymer coatings on various objects. Monitoring of rapid processes requires an appropriate fast measurement method and fast data acquisition and processing. From among the methods used for monitoring of polymerization processes, Fluorescence Probe Technology (FPT) is gaining increasing significance [1].

Fluorescent Probe Technology (FPT) is a new method, applicable for monitoring of polymerization processes by means of specially designed fluorescent molecular probes that change their fluorescence characteristics upon changes occurring in their environment [2]. These changes are usually followed with an appropriate rapid-scan spectrometer (Fig.1.).

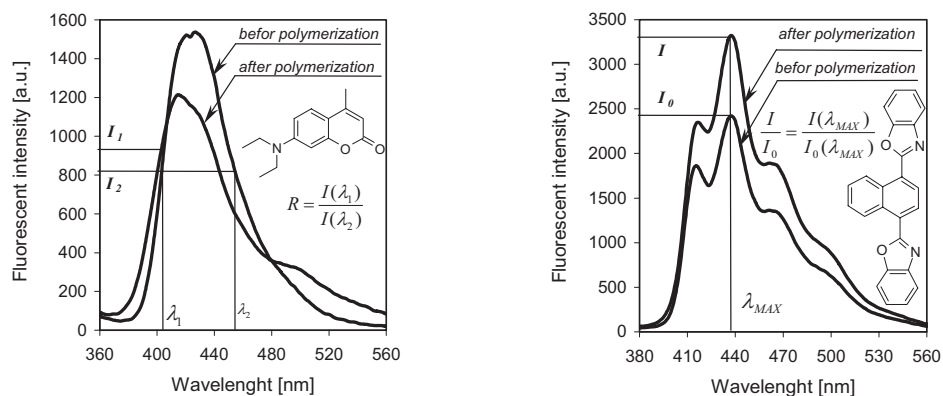


Fig.1. Example fluorescence spectras of probes –Coumarin 1 and KCB (1,4-bis(benzoxazol-2-yl)-naphthalene), before and after cationic photopolymerization of vinyl monomers.

The fluorescent probes usually shift their fluorescence spectrum and change fluorescent intensity with progress of the polymerization processes, which can be measured precisely with a spectrometer.

Theoretically every process that causes change of the system polarity or microviscosity should be able to be monitored by FPT. However, depending on the type of the process, and the monitoring parameters, appropriate structure and characteristics of the probe are required [3]. Therefore, there are no completely versatile probes.

This work was supported by Foundation for Polish Science within the VENTURES project and was cofinanced from the European Regional Development Fund within the Innovative Economy Operational Programme of European Union.

[1] J. Ortyl, K. Sawicz, R. Popielarz. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 48 (2010) 4522.

[2] Hu S., Popielarz R., Neckers D.C. *Macromolecules* 1998, 31, 4107.

[3] Strehmel B., Malpert J.H., Sarker A.M., Neckers D.C. *Macromolecules* 1999, 32, 7476-7482.

BIOSORPCJA WYBRANYCH RADIONUKLIDÓW NA SORBENCIE ALGINIANOWYM

Agata Oszczak, Leon Fuks

*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
e-mail: oszczak@ichtj.waw.pl*

Zastosowania alg rozciągają się pomiędzy medycyną, farmacją, kosmetologią aż do przemysłu spożywczego i nauk technicznych. Koncepcja oceanicznych farm algowych wprowadzona w latach 70-tych ubiegłego wieku, obecnie powraca jako ciekawa alternatywa eliminacji z atmosfery nadmiaru dwutlenku węgla. Jako zalety farm podaje się nie tylko eliminację CO₂, ale także walkę z eutrofizacją wód. Obecnie, tak samo intensywnie wykorzystywane są mikro i makroalgi, jak i produkty z nich pozyskiwane - alginiany. Problematyka związana z alginianami wapnia i kwasem alginowym jest obecnie przedmiotem intensywnych badań przy użyciu nowoczesnych technik analitycznych. Kwas alginowy pozyskiwany z alg jest kopolimerem zawierającym liniowe, nierozgałęzione łańcuchy kwasów mannuronowego (M) i guluronowego(G) połączonych wiązaniami β-1,4-glikozydowymi.



Wolne grupy karboksylowe wykazują zdolność do tworzenia kompleksów z kationami metali. Zdolność alginianu do tworzenia żeli przez reakcję wymiany jonowej z wielowartościowymi jonami metali sugeruje możliwość zastosowania ich jako sorbenta.[1] Standardowym żelem stosowanym w procesach technologicznych jest alginian wapnia.

Celem pracy jest zbadanie zdolności sorpcyjnych radionuklidów w zależności od składu i budowy polimerów. W pierwszym etapie badań adaptowano do naszych warunków znaną z literatury procedurę przygotowania sorbenta - alginianu wapnia. W tym celu do roztworów CaCl₂ o wybranych stężeniach z zakresu 0,05 M - 0,5 M [2] wkraplano roztwór alginianu sodowego. Zdolność sorpcyjną otrzymanego żelu uformowanego w postaci kulek zbadano roztworem CuSO₄ o pH = 4,5 z detekcją spektrofotometryczną, a uzyskane wyniki porównano z danymi literaturowymi.[3] Stwierdzono zadowalającą zgodność pomiędzy uzyskanymi wynikami a literaturą. Wielkość oraz powierzchnię otrzymanych sorbentów zmierzono za pomocą DLS (Dyalic Light Scattering). Stosując uzyskany sorbent rozpoczęto badanie sorpcji modelowych radionuklidów Eu-152 i Am-241 z roztworów azotanowych o pH= 4-5. Wyznaczono kinetykę procesu i rozpoczęto badanie zależności współczynnika sorpcji od temperatury. W kolejnych etapach swoich badań zajmę się oddziaływaniem Eu-152 i Am-241 na biosorpcję oraz modyfikacją złoża, np. przez utlenienie grup alkoholowych w cukrach.

[1] H. Mimura, H. Ohta, K. Akiba, Y. Onodera *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **247**, 33-38 (2001)

[2] H. Mimura, K. Akiba, WM'02 Conference, February 24-28, 2002, Tucson, AZ

[3] D. Filipiuk, praca doktorska przygotowywana na Wydziale Chemii UMCS

NOWOCZESNE METODY NEUTRALIZACJI ODPADÓW RADIOAKTYWNYCH W MATERIAŁACH TYPU SYNROC

Tomasz Smoliński, Andrzej Deptuła, Andrzej G. Chmielewski

*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 01-195 Warszawa, t.smolinski@o2.pl*

W obecnych czasach, w dobie rozwijającej się energetyki jądrowej wiele kontrowersji budzi problem bezpieczeństwa zarówno elektrowni jądrowych jak i przechowywania odpadów radioaktywnych. Energia pozyskiwana z elektrowni atomowych powinna być uważana za bezpieczną, nie obciążającą środowiska naturalnego. Aby sprostać tym wymaganiom niezbędne jest poszukiwanie rozwiązań umożliwiających przemianę niebezpiecznych odpadów radioaktywnych, do takiej formy aby można je było bezpiecznie składować. Rozwiązaniem tego problemu mogą być opracowane przez A.E. Ringwooda materiały typu Synroc. [1]

Synroc jest rodzajem „syntetycznej skały” stworzonej w celu bezpiecznego przechowywania odpadów radioaktywnych. Jest to zaawansowana ceramika składająca się z geochemicznie stabilnych związków tytanu, które naturalnie występują w skorupie ziemskiej. Umożliwiają one wbudowanie w swoją strukturę prawie wszystkich radioaktywnych związków zawartych w odpadach nuklearnych. W zależności od rodzaju oraz formy odpadów, Synroc może przybierać różne formy. W pierwotnej formie Synroc-C zawierał w swojej strukturze hollandyt ($BaAl_2Ti_6O_{16}$), zirconolit ($CaZrTi_2O_7$) i perowskit ($CaTiO_3$). Zirconolit i perowskit w swojej strukturze wiążą długożyciowe aktynowce np. pluton (Pu), perowskit wiąże w strukturze głównie stront (Sr) i bar (Ba). Hollandyt używany jest głównie do inkorporacji cezu (Cs), potasu (K), rubidu (Rb) oraz baru (Ba). Często do składu Synroc dodawany jest również rutyl (TiO_2) w celu zwiększenia odporności na ługowanie.

Najpopularniejszą metodą produkcji Synroc jest synteza w fazie stałej odpowiednich związków tytanu. Do uzyskanych w ten sposób matryc, dodawane są elementy odpadów radioaktywnych, a następnie są one prasowane i prażone. Alternatywnym rozwiązaniem syntezy poszczególnych faz Synroc wydaje się być metoda zol-żel. Umożliwia ona bezpośrednie wbudowanie w strukturę minerału określonych pierwiastków promieniotwórczych, już w trakcie jego formowania. Uzyskiwany homogeniczny rozkład składników obniży temperaturę tworzenia pożądanych materiałów i zwiększy odporność na ługowanie składników promieniotwórczych. W ICHTJ prowadzone są prace nad zastosowaniem opracowanych oryginalnych wariantów metod zol-żel do syntezy Synroc, wraz z wbudowanymi w ich strukturę surogatami odpowiednich elementów promieniotwórczych.

[1] A.E. Ringwood, Nuclear and Chemical Waste Management Volume 2, Issue 4, **1981**, Pages 287-305.

SYNTHESIS OF CALIX[6]ARENES AS CARRIERS FOR SEPARATION OF URANIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Łukasz Steczek, Grażyna Zakrzewska-Trznadel, Katarzyna Kiegiel

*Institute of Nuclear Chemistry and Technology
Dorodna 16, Warsaw 03-195, l.steczek@ichtj.waw.pl*

Uranium is a key element in nuclear fuel cycle since most of the modern nuclear reactors use uranium-based fuel to produce energy. The separation of uranium from uranium ores involves many separation steps and different processes leading to recovery and purification of this element to produce fertile material for nuclear fuel fabrication – yellow cake U_3O_8 .

Many methods for uranium production rely on liquid-liquid extraction, which is effective, however presents sometimes environmental and health hazard due to large amount of secondary waste material produced, both water and organic. Development of novel extractants that are effective and environment-friendly is a very important task for the prospects of liquid-liquid extraction applied at different stages of nuclear cycle. The high cost of such emerging extractants is a reason for searching new separation techniques that involve small inventory of these materials, e.g. liquid membrane separation (LM).

The most common technique used for uranium extraction is a mixer-settler system applied both for solid-liquid and liquid-liquid separations. It is clear that a large number of mixer-settler units are required for effective separation of uranium from post-leaching solutions. The liquid emulsion membranes (ELMs) or liquid supported membranes (SLM) can be alternatives for this process because they require fewer stages. The effective and fast separation with LM can be achieved as a carrier-mediated transport. The development of selective carriers is one of prerequisites for successful implementation of the process at industrial scale.

In the present work the authors propose to use novel modified calix[6]arenes as carriers for mediated transport. Calix[6]arenes are a class of compounds whose three-dimensional cavity can host cations, anions and neutral molecules. Research shows that the organo-phosphorus functionalized calix[6]arenes have high chelating ability towards actinides. The design of synthesis of modified calix[6]arenes with organo-phosphorous substituents will give practical attention to produce novel selective uranophile compounds, which can be used in ELMs.

The studies were supported by the Operative Programme-Innovative Economy POIG Project entitled “Analysis of the possibility of uranium supply from domestic resources”, No. POIG 01.01.02-14-094/09.

**PARAMAGNETYCZNE PRODUKTY RADIOLIZY TLENKU WĘGLA
STABILIZOWANE W SITACH MOLEKULARNYCH**

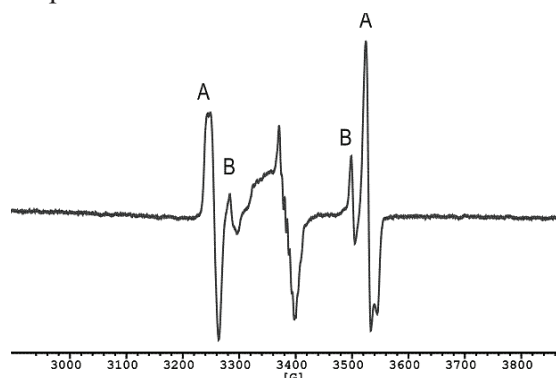
Marcin Sterniczuk, Jacek Michalik, Jarosław Sadło, Grażyna Strzelczak

*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, m.sterniczuk@ichtj.waw.pl*

Badania wolnych rodników pełnią ważną rolę dla zrozumienia mechanizmów występujących w katalizie heterogenicznej. Identyfikacja nietrwałych produktów przejściowych reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni ciał stałych oraz badanie ich oddziaływań z centrami aktywnymi stwarza możliwości wyjaśnienia mechanizmów tych reakcji [1]. Istotną sprawą jest więc identyfikacja i scharakteryzowanie stabilizacji produktów przejściowych reakcji chemicznych [2].

Badania prowadzono na wysokokrzemowych sitach kanałowych ZSM-5 i MOR. Próbkę zeolitów w kwarcowych rurkach, były odgazowywane i dehydratowane w zakresie 120-450 °C pod próżnią rzędu 10⁻⁵ Torr. Tlenek węgla ¹³CO adsorbowano przy ciśnieniach 5-150 Torr. Próbkę były napromieniowywane w źródle gamma ⁶⁰Co w temperaturze 77 K dawką 5 kGy. Pomiary wykonywane były przy użyciu spektrometru Bruker ESP 300 (pasmo X) w zakresie temp. 77-370 K.

Widma EPR dehydratowanego w 150°C H-ZSM-5/¹³CO uwiadcniają 2 dublety: anizotropowy dublet **A**: $g_x = 2.0005$, $g_y = 2.0007$, $g_z = 1.9991$, $A_x = 30.4$ mT, $A_y = 27.5$ mT, $A_z = 25.9$ mT i izotropowy dublet **B**: $g_{iso} = 2.0002$, $A_{iso} = 21.3$ mT (Rys.1). W próbkach dehydratowanych w temperaturach powyżej 350°C sygnał **B** wyraźnie ujawnia charakter anizotropowy o następujących parametrach uzyskanych w jego symulacji: $g_x = 2.0011$, $g_y = 2.002$, $g_z = 1.998$, $A_x = 23.7$ mT, $A_y = 21.2$ mT, $A_z = 19.8$ mT.



Rys.1 Widma H-ZSM-5/¹³CO w 300 K

Na podstawie wyników doświadczalnych i obliczeń DFT anizotropowy dublet **A** przypisano dwóm centrom: $[\equiv\text{Si-O-Al}\equiv]^+\text{CO}$ oraz $[\equiv\text{Si-O-Si}\equiv]^+\text{CO}$, za dublet **B** odpowiedzialne jest centrum $[\equiv\text{Si-O}]^+\text{CO}$. Zostały przeprowadzone badania trwałości i reaktywności zidentyfikowanych centrów oraz wstępnie opisano charakterystykę elektronową założonych modeli.

Pomiary z użyciem innych materiałów glinokrzemianowych takich jak sita: MOR, X, LTA wraz z odpowiednio stosowanymi kationami: H^+ , Na^+ , K^+ , Zn^{2+} , Ag^+ , Tl^+ wykazują, że sita o modułach krzemowych $\text{Si/Al} > 8$ zachowują tendencję do stabilizacji pewnych centrów rodnikowych bez względu na zastosowany kation wymienny, natomiast w sitach o modułach niższych obserwowane rodniki widoczne są jedynie w grupie sit z kationami metali alkalicznych.

[1] W. Wang, M. Hunger, Acc. Chem. Res., **2008**, 41, 895-904.

[2] V.A. Radtzig, Kinet. Catal., **2002**, 43, 802-825.

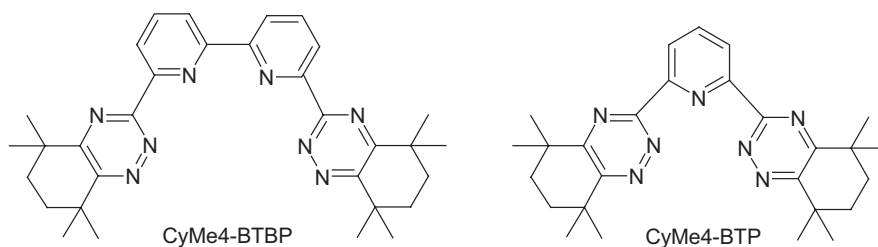
**RADIOLIZA IMPULSOWA WYBRANYCH LIGANDÓW I ROZPUSZCZALNIKÓW,
PROPONOWANYCH DO PROCESU SANEX W PRZETWÓRSTWIE ZUŻYTEGO
PALIWA JĄDROWEGO**

**Agnieszka Sulich¹, Jan Grodkowski¹, Jacek Mirkowski¹, Rafał Kocia¹,
Mark Foreman²**

¹*Institut Chemii i Techniki Jądrowej; Dorodna 16, 03-195 Warszawa, Polska,
a.sulich@ichtj.waw.pl*

²*Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of
Technology; SE-412 96 Göteborg, Sweden*

W procesie SANEX - jednym z etapów przetwarzania zużytego paliwa jądrowego - wykorzystuje się układy, złożone m.in. z rozpuszczalnika organicznego, najczęściej **oktanolu** lub **cykloheksanonu**, oraz ligandów, selektywnie kompleksujących jony aktynowców(III). Przykładowe ligandy tego typu to **CyMe4-BTP** 2,6-bis(5,5,8,8-tetrametylo-5,6,7,8,-tetrahydro-benzo-[1,2,4-triazyn-3-yl])pirydyna i **CyMe4-BTBP** 2,6-bis(5,5,8,8-tetrametylo-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-[1,2,4-triazyn-3-yl])- [2,2']bipirydyna:



Zbadano odporność radiacyjną roztworów powyższych substancji, nasyconych gazami Ar, N₂O i O₂. Rozpuszczalniki stosowano czyste lub w równowadze z 1M HNO₃ bądź wodą. Pomocniczo dodawano także do niektórych próbek benzofenon – jako wskaźnik wydajności radiacyjnej produktów radiolizy.

Eksperymenty wykonano techniką **radiolizy impulsowej z detekcją spektrofotometryczną** za pomocą liniowego akceleratora elektronów LAE10 o energii elektronów 10 MeV, czasie trwania impulsu ~10 ns i dawce 20 Gy na impuls. Uzyskano widma absorpcyjne, wskazujące na obecność produktów pośrednich, takich jak elektrony solwatowane, kationorodniki i anionorodniki w zależności od składu próbki. Scharakteryzowano także kinetykę zachodzących wówczas szybkich reakcji, związanych z przenoszeniem ładunku.

Praca została wykonana w ramach programu ACSEPT FP7 Collaborative Project 211267.

METODY POZYSKIWANIA URANU ZE ZŁÓŻ WYSTĘPUJĄCYCH W POLSCE

Katarzyna Szczyglów, Grażyna Zakrzewska-Trznadel, Kinga Frąckiewicz

*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, k.osmulska@ichtj.waw.pl*

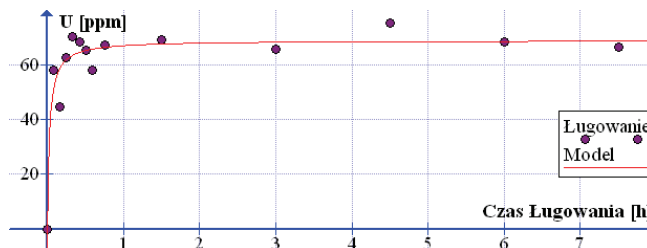
W Polsce około roku 2020 powstanie pierwsza elektrownia jądrowa. Realizacja projektu „Analiza możliwości pozyskiwania uranu z zasobów krajów dla energetyki jądrowej” nr POIG.01.01.02-14-094/09 ma na celu zbadanie możliwości uzyskiwania materiału do produkcji paliwa w postaci U_3O_8 (tzw. *yellow cake*) w oparciu o surowce krajowe.

Schemat technologiczny otrzymywania U_3O_8 obejmuje następujące etapy: kruszenie, mielenie rud uranowych, kalcynację, ługowanie kwasem, przeróbkę roztworów po ługowaniu (oddzielenie ciała stałego, oczyszczanie i zatężanie roztworów uranu) oraz precypitację uranu w formie *yellow cake* i oczyszczanie finalne produktu. Rezultatem prowadzonego projektu będzie opracowanie technologii pozyskiwania uranu z rud uranowych występujących w kraju.

Poniżej opisano wstępne badania mające na celu określenie zakresu zmienności parametrów procesowych i kinetyki procesu ługowania.

Próbki do badań rud uranowych kruszono i mielono w młynie. Następnie podawano klasyfikacji metodą analizy sitowej, w trakcie której nastąpił podział na frakcje istotne w badaniach wpływu rozdrobnienia na efektywność ekstrakcji uranu z rud. Łupki prażono w piecu w temperaturze 550K w celu uwolnienia związanej wody, utlenienia związków siarki, związków węgla i innych związków redukujących, które mogą zakłócać proces ługowania. Następnie rudy poddawano trawieniu w 10% roztworze kwasu siarkowego z dodatkiem utleniacza (MnO_2), w temp. 80°C przez 8 h. Trawieniu poddawano frakcje o ziarnistości od 0,15 do 0,85 mm. Zawartość uranu w roztworach po trawieniu jest w granicach 70 - 90% w stosunku do zawartości uranu w łupkach wyjściowych, stapianych z Na_2O_2 .

Przeprowadzono także badanie kinetyki procesu ługowania. Badania prowadzone były dla próbki o ziarnistości poniżej 0,2 mm, w obecności 10% kwasu siarkowego, z dodatkiem utleniacza MnO_2 w tem. 80 °C. Wyniki zostały przedstawione na Rys. 1 pokazującym zależność zawartości uranu wyługowanego z próbki od czasu trwania procesu.



Rys.1. Ilość wyługowanego uranu w zależności od czasu prowadzenia procesu.

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, iż możliwe jest skrócenie procesu ługowania do 1 h, gdyż po tym czasie uran zostaje całkowicie wyługowany.

Obecnie prowadzone są prace nad zoptymalizowaniem parametrów procesu ługowania.

DOES COMPLEXING OF ANTRACYCLIN BY CYCLODEXTRIN BLOCK THE FORMATION OF FREE RADICALS IN FENTON REACTION?

Olga Świąch, Kazimierz Chmurski, Renata Bilewicz

*Department of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland,
oswiech@chem.uw.edu.pl*

Anthracycline drugs have been used for nearly forty years for the treatment of several malignancies. Hundreds of analogs of the first anthracycline antibiotics: doxorubicin and daunorubicin have been synthesized and evaluated. Multiple molecular mechanisms were proposed to explain the cytostatic and cytotoxic effects induced by these drugs.[1,2] The specific toxicity is due to reactive forms of oxygen: aminoradical superoxide ($O_2^{\cdot-}$), hydrogen peroxide (H_2O_2), and especially toxic hydroxyl radical (HO^{\cdot}), which are produced in redox reactions of anthracyclines such as Fenton reaction.[3] To prevent any adverse action of active oxygen species we can block the quinone group which is responsible for their production until delivery of drug molecules to pathologically changed cells. Blocking can be achieved by the formation of an inclusion complex between the anthracycline molecule and cyclic oligosaccharides such as cyclodextrins (CDs).[4,5]

In the first step of our work, the complexation of anthracycline drugs such as doxorubicin and daunorubicin with several derivatives of β -cyclodextrin (Figure 1) have been investigated using cyclic voltammetry, amperometry and spectroscopy. These experiments indicate that cyclodextrins modified with different functional side groups form significantly more stable complexes with anthracyclines than unmodified CD itself. Electrochemical studies of the reactive oxygen species formation in Fenton reaction were carried out for anthracycline drugs complexed inside the cavities of the β -CD derivatives. These studies allowed to evaluate the extent of the quinone group blocking in case of the drug complexed by derivatives of cyclodextrin.

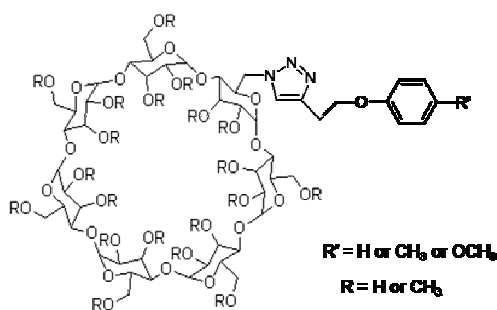


Figure 1

-
- [1] J.B. Chaires, J.E. Herrera, M.J. Waring; *Biochemistry*, **1990**, 29, 6145–6153
 [2] L.J. Steinherz, P.G. Steinherz, C.T. Tan, G. Heller, M.L. Murphy; *J.A.M.A.*, **1991**; 266, 1672–1677
 [3] T. Šimůnek, M. Štirba, O. Popelová, M. Adamcová, R. Hrdina, V. Geršl; *Pharmacological Reports*, **2009**, 61, 154–171
 [4] O. Bekers, J. J. Kettenes-Van Der Bosch, S. P. Van Helden, D. Seijkens, J. Beijnen, A. Bult, W. J. M. Underberg; *J. Incl. Phenom. and Molecular Recognition in Chemistry*, 1991, 11, 185-193
 [5] C. Thiele, D. Auerbach, G. Joung, G. Wenz; *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2010, DOI:10.1007/s10847-010-9741-4.

RADIACYJNA MODYFIKACJA POLI(ESTROURETANÓW)**Marta Walo, Grażyna Przybytniak, Krzysztof Mirkowski***Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, m.walo@ichtj.waw.pl*

Poliuretany (PUR) ze względu na różnorodną budowę chemiczną oraz możliwość adaptacji ich właściwości fizykochemicznych, są obecnie uważane za elastomery o najbardziej wszechstronnych zastosowaniach. Polimery te wykazują bardzo dobrą zgodność z krwią, są doskonale tolerowane przez tkanki i są tworzywem najmniej trombogennym ze wszystkich polimerów stosowanych w medycynie na protezy wewnętrzne.[1] Szereg tych unikatowych właściwości decyduje o ich szerokim zastosowaniu w elementach sztucznego serca, materiałach opatrunkowych, protezach naczyniowych, a także jako podłoża do hodowli komórkowych w inżynierii tkankowej.[2] Jeśli chodzi o materiały polimerowe używane w medycynie, to poddawane są ekspozycji na promieniowanie jonizujące z dwóch powodów. Po pierwsze, napromienianie dawką około 25 kGy jest dogodną metodą sterylizacji. Drugą przyczyną dla której biomateriały polimerowe poddawane są działaniu promieniowania jonizującego może być modyfikacja ich fizykochemicznych właściwości. W zależności od charakteru polimeru mogą zachodzić procesy degradacji lub sieciowania.

W ramach niniejszej pracy oceniono wpływ wysokoenergetycznej wiązki elektronów na fizykochemiczne właściwości poliuretanów zawierających 40% albo 60% segmentów sztywnych oraz 60% albo 40% segmentów giętkich (odpowiednio PUR 40/60 i PUR 60/40) zsyntetyzowanych z oligo(adypinianu etylenowo-butylenu) o masie cząsteczkowej ~2000 Da, diizocyjanianu izoformonu i 1,4-butanodiolu.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w zależności od wagowej zawartości segmentów giętkich podatność PUR na działanie promieniowania jonizującego jest różna. Zmiany właściwości mechanicznych, termicznych i reologicznych w napromieniowanym PUR 60/40 są znacznie mniejsze niż te stwierdzone w PUR zawierającym 40% wagowych segmentów sztywnych. Natomiast badania DSC i TGA wykazały, że charakterystyczne temperatury przejścia szklanego segmentów giętkich oraz temperatury rozkładu termicznego segmentów sztywnych i giętkich uległy dla napromieniowanego materiału nieznacznemu obniżeniu. Niniejsze wyniki wskazują na silną zależność zawartości segmentów giętkich w poliuretanach na końcowy efekt obróbki radiacyjnej. W elastomerach poliuretanowych PUR 40/60 degradacja zdecydowanie dominuje nad procesem sieciowania w przeciwieństwie do PUR 60/40, dla którego nie obserwowano znaczących zmian właściwości fizykochemicznych.

[1] E. Olędzka, M. Sobczak, W. L. Kołodziejski, *Polimery* **2007**, 11-12, 793- 916.

[2] S. A. Guelcher, *Acta Biomater* **2005**, 1, 471- 484.

TECHNOLOGIE PLAZMOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA

Sylwia Witman, Andrzej Pawelec, Andrzej Grzegorz Chmielewski

*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, s.witman@ichtj.waw.pl*

Klasyczne metody oczyszczania spalin wymagają usunięcia poszczególnych zanieczyszczeń gazowych w oddzielnych instalacjach. Aby spaliny zostały wystarczająco oczyszczone potrzebny jest szereg instalacji pracujących przy różnych parametrach procesowych m.in. przy różnych reżimach temperaturowych. Natomiast technologie plazmowe usuwają wszystkie zanieczyszczenia przy użyciu jednej instalacji, dlatego określa się je mianem technologii proekologicznych. Można je podzielić na technologie wykorzystujące wyładowania elektryczne lub wiązkę elektronową (electron-beam).

W krajach nadbałtyckich zostało powołane konsorcjum promujące zastosowania innowacyjnych technologii plazmowych do ochrony środowiska regionu morza bałtyckiego. Projekt PlasTEP, na którego czele stoi Instytut Technik Plazmowych – Institute for Plasma Science and Technology w Greifswaldzie, połączył 15 partnerów z 8 krajów takich jak: Niemcy, Dania, Polska, Litwa, Łotwa, Estonia, Finlandia, Szwecja. Wszystkie pracują nad rozwojem technik oczyszczania gazów spalinowych i innych gazów odlotowych ze szkodliwych zanieczyszczeń takich jak: tlenki azotu, tlenki siarki i lotne związki organiczne oraz usuwania plam ropy z wody morskiej.

Wśród technologii plazmowych największy potencjał ma technologia oczyszczania spalin przy użyciu wiązki elektronów. W wyniku oddziaływania wiązki elektronów ze środowiskiem gazowym następuje lokalne wytwarzanie plazmy niskotemperaturowej. Technologię tę należy zaliczyć do plazmowych technologii, które w ostatnim czasie notują gwałtowny rozwój.

Technologia ta na skalę przemysłową została wdrożona w EL Pomorzany należącą do ZE „Dolna Odra” w Szczecinie. W instalacji zanieczyszczenia nieorganiczne (tlenki siarki SO_x i azotu NO_x) ulegają utlenieniu pod wpływem wiązki elektronów z maksymalną skutecznością 95% usunięcia SO_2 i 70% NO_x , a następnie w reakcji z parą wodną i amoniakiem tworzą odpowiednie sole amonowe. Jednocześnie pod wpływem wiązki elektronów ulegają rozkładowi lotne zanieczyszczenia organiczne (VOC), a usunięciu HCl, dioksyny, furany, rtęć. Przy rolniczym wykorzystaniu produktu ubocznego podczas pracy instalacji nie powstają żadne odpady stałe lub ciekłe wymagające zagospodarowania, a dzięki sprzedaży produktu ubocznego całkowity koszt działania instalacji zostaje obniżony. Proces jest suchy dzięki temu problem korozji komina zostaje znacznie zredukowany. Dodatkową zaletą jest wysoka elastyczność pracy instalacji w odniesieniu do zmian warunków prowadzenia procesu, a zwłaszcza natężenia strumienia spalin. Instalacja może pracować w zakresie od 100 do 270 tys. Nm^3/h , ponadto cechuje się prostą konstrukcją, co wraz ze stosunkowo niewielkim zapotrzebowaniem przestrzeni ułatwia budowę w obiektach modernizowanych oraz upraszcza obsługę i automatyzację instalacji.

W pracy przedstawiono możliwości technologii plazmowych w procesach oczyszczania spalin. Ponadto opisano skuteczność wykorzystania wiązki elektronów na tle innych technologii plazmowych. Ze względu na fakt, że jest ona najbardziej zaawansowaną technologią plazmową planuje się intensywne prace nad kolejnymi wdrożeniami tej technologii.

**BIOKONIUGATY DES-ACYL GRELINY Z WYBRANYMI RADIONUKLIDAMI
JAKO POTENCJALNE RADIOFARMACEUTYKI**

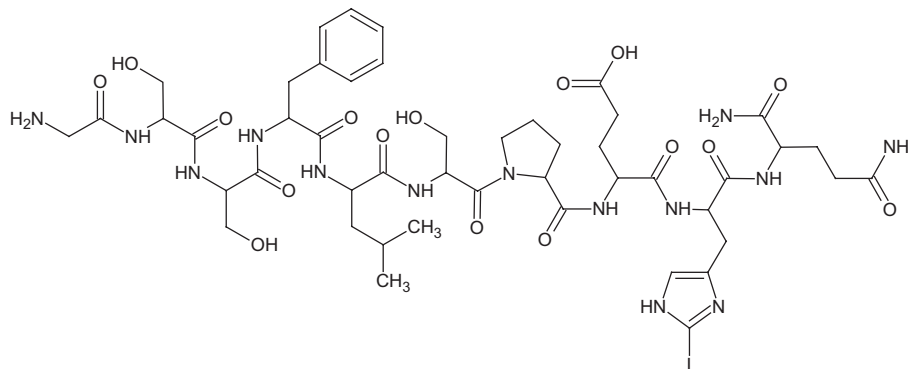
Grzegorz Wójciuk, Karolina Wójciuk, Marcin Kruszewski

*InstituT Chemii i Techniki Jądrowej,
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, g.wojciuk@ichtj.waw.pl*

Dane statystyczne wyraźnie wskazują, iż zapadalność na choroby nowotworowe zwiększa się co roku, prawdopodobnie jest to wynikiem zmiany sposobu życia oraz postępującej globalizacji. W leczeniu tego typu schorzeń kluczowymi elementami są wczesna wykrywalność znacząco zwiększająca skuteczność leczenia i specyficzność stosowanej terapii w celu zmniejszenia niekorzystnego działania ubocznego. Istnieje więc stała potrzeba poszukiwania nowych związków, zdolnych do skutecznego wykrycia i zwalczania komórek nowotworowych. Syntetycznie otrzymywane radiofarmaceutykach ukierunkowanych na zwalczanie określonych komórek rakowych mogą być skutecznym i efektywnym rozwiązaniem tego problemu. W projekcie badawczym proponowanym nośnikiem radionuklidów są analogi des-acyl greliny o sekwencjach pierwszych pięciu aminokwasów. Des-acyl grelina jest nieaktywną formą greliny neuropeptydu powszechnie występującego w organizmach ssaków.[1] Posiada specyficzny receptor (CRF typ2a) zlokalizowany m. in. w komórkach gruczolakoraków (wydzielających ACTH, PRL, TSH, GH), raku trzustki, rakach centralnego układu nerwowego (rdzeniaki, nerwiaki, oponiaki), rakach peryferycznego układu nerwowego (przyzwojaki), raku prostaty oraz okrężnicy.[2][3]

Wstępne rozpoznanie właściwości nośnika radionuklidu możliwe było dzięki obecności grupy tyrozylowej w strukturze pentapeptydu. Znakowanie jodem ¹³¹(γ , β -emiter) umożliwiło badania liofilowości, trwałości w surowicy krwi oraz sprawdzenie powinowactwa pentapeptydu do receptorów CRF typ2a zlokalizowanych na linii komórek nowotworowych prostaty DU 145.

Radioznacznikowanie pentapeptydu przeprowadzono techniką Jodo-Gen. [4]



[1] G. Baldanzi and coworkers, *J. Cell. Biol.* **2002**, 159, 1029–1037

[2] W. Hang; B. Chai; J. Li; H. Wang; M.W. Mulholland, *Endocrin.* **2008**, 149, 4710-4716

[3] C. DeVriese and coworkers, *Endocrin.* **2004**, 145, 4997-5005

[4] V. Vergote and coworkers, *J. Pharm. Biom. Anal.* **2008**, 46, 127-136