



**WYDZIAŁ  
CHEMICZNY**  
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ



Samorząd Studencki  
Politechniki Rzeszowskiej



**POLITECHNIKA  
RZESZOWSKA**  
im. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA

**2022** **P**OSTER  
**MASTER**

**KSIĘGA PLAKATÓW**  
ROK AKADEMICKI 2021/2022



**Księga Plakatów **POSTERMASTER 2022** zawiera postery przygotowane na II Dyplomową Sesję Plakatową dedykowaną studentom II roku studiów II stopnia, którzy w roku akademickim 2021/2022 realizowali prace magisterskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej**



**Gremia oceniające:**

- ✓ **Komitet Naukowy – nagrody za wartość naukową oraz oryginalności rozwiązań**
- ✓ **Rada Gospodarcza Wydziału Chemicznego – nagrody za praktyczny aspekt zaproponowanych rozwiązań oraz ich oryginalność**
- ✓ **Studenci II roku studiów II stopnia Wydziału Chemicznego – nagrody za sposób prezentacji wyników badań**

## **Komitet Naukowy:**

1. dr hab. inż. Łukasz Byczyński, prof. PR
2. prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz
3. dr hab. inż. Beata Mossety-Leszczak, prof. PRz
4. prof. dr hab. inż. Mariusz Oleksy
5. dr hab. inż. Wojciech Piątkowski, prof. PRz
6. dr hab. inż. Marek Potoczek, prof. PRz
7. prof. dr hab. inż. Tomasz Ruman
8. dr hab. Aleksandra Bocian, prof. PRz
9. dr inż. Dorota Głowacz-Czerwonka, prof. PRz

## **Komitet Organizacyjny:**

1. dr inż. Joanna Wojturska, prof. PRz – przewodniczący
2. mgr inż. Małgorzata Gabryel-Raus – sekretarz
3. dr inż. Maciej Kisiel
4. mgr inż. Dominika Czachor-Jadacka
5. inż. Anna Nieczaj – przedstawicielka Samorządu Studentów WCh

**2022** **P**OSTER  
**MASTER**

# Skład Rady Gospodarczej

1. Sławomir Bem, Grupa Azoty S.A., Tarnów
2. Agnieszka Czubkowska, POLKEMIC Sp. z o. o., Rzeszów
3. Ewa Dydek, Wojewódzka Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna, Rzeszów
4. Regina Gnatek, Członek Podkarpackiej Rady Innowacyjności, Członek Rady Naukowej ICSO
5. Fryderyk Kłeczek, LINKER Europa Sp. z o.o., Tyczyn
6. Barbara Kostyra, Rzeszowska Agencja Rozwoju Regionalnego S.A
7. Agnieszka Kozubek-Bespalenko, LERG SA, Pustków
8. Paweł Kuryło, OLIMP Laboratories Sp. z o.o., Nagawczyna
9. Marek Kyc, POLIMARKY Sp. z o.o., Rzeszów
10. Agata Machowicz, GAMRAT Spółka Akcyjna, Jasło
11. Dorota Maślanka, SANOFI-AVENTIS Sp. z o.o., Rzeszów
12. Piotr Mikrut, Fabryka Farb i Lakierów ŚNIEŻKA SA, Lubzina
13. Tadeusz Pietrasz, ICN Polfa, Rzeszów
14. Marta Półtorak, MARMA Polskie Folie - Rzeszów
15. Waldemar Purc, TEREZ Performance Polymers Sp. z o. o., Rogoźnica
16. Aneta Raś, Zakłady Farmaceutyczne POLPHARMA SA, Nowa Dęba
17. Janusz Rogulski, CIECH Sarzyna SA, Nowa Sarzyna
18. Edward Rój, Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Puławy
19. Tadeusz Sanocki, SPLAST Sp. z o.o., Jedlicze
20. Andrzej Sobkowiak, Politechnika Rzeszowska
21. Danuta Stępień, IV Liceum Ogólnokształcące im. M. Kopernika, Rzeszów
22. Robert Szałajko, RYMATEX, Rymanów
23. Marian Wronikowski, FIBRAIN Sp. z o.o., Rogoźnica

**2022** **P**OSTER  
MASTER



# Spis posterów

1. inż. Joanna Bałbustyn - Synteza „inteligentnych” materiałów polimerowych do kontrolowanego uwalniania substancji aktywnych  
opiekun: prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz
2. inż. Wioletta Dyrda - Synteza i charakterystyka nowego ugrupowania mezogenicznego o potencjalnych właściwościach fotoaktywnych do samoorganizujących się elastomerów  
opiekun: dr hab. inż. Beata Mossety-Leszczak, prof. PRz
3. inż. Oliwia Kiczuła - Wybrane zasady Schiffa i ich kompleksy chromu(III) w katalizie reakcji cykloaddycji CO<sub>2</sub> do związków epoksydowych  
opiekun: prof. dr hab. inż. Wiktor Bukowski
4. inż. Alicja Kielar - Salicylaldiminy z układem pirydynowym heterogenizowane na cząstkach krzemionki KCC-1 z rdzeniem magnetytowym jako potencjalne katalizatory reakcji CO<sub>2</sub> z epoksydami  
opiekun: dr hab. inż. Agnieszka Bukowska, prof. PRz
5. inż. Przemysław Kuc - Badania nad zastosowaniem wodorozcieńczalnych żywic epoksydowych jako spoiw stosowanych do powłok ochronnych w budownictwie  
opiekun: dr inż. Joanna Wojturska, prof. PRz
6. inż. Ewa Leśniak-Roman - Bezkatalityczne witrymery z fazą ciekłokrystaliczną  
opiekun: dr inż. Maciej Kisiel
7. inż. Małgorzata Sroka - Zastosowanie struktur pochodzenia naturalnego w roli fotokatalizatorów polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją  
opiekun: prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz
8. inż. Patrycja Sroka - Zjawisko samodysproporcjonowania enancjomerów p-tolilosulfotlenku metylu  
opiekun: dr inż. Renata Muca
9. inż. Aleksandra Urbanek - Synteza polimerów opartych na ciekłokrystalicznej matrycy  
opiekun: dr inż. Maciej Kisiel
10. inż. Damian Wójcik - Modelowanie z wykorzystaniem metody DFT wybranych fotoinicjatorów  
opiekun: dr inż. Katarzyna Rydel-Ciszek

2022 **P**OSTER  
MASTER



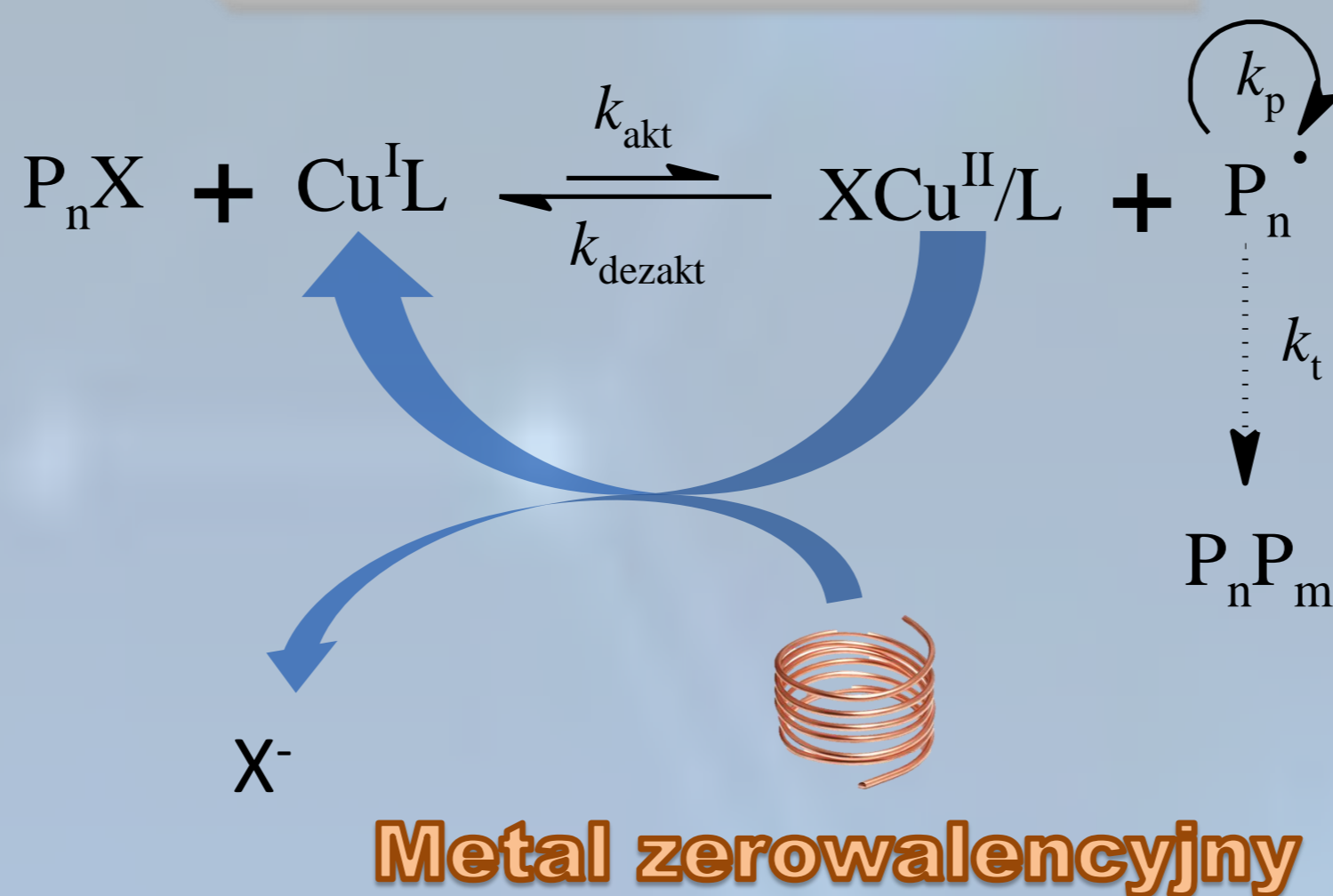
# Synteza „inteligentnych” materiałów polimerowych do kontrolowanego uwalniania substancji aktywnych

## WPROWADZENIE

Klasykne sposoby postępowania przy leczeniu chorób nowotworowych, takie jak zastosowanie chemioterapii bądź radioterapii wiążą się z powikłaniami w postaci inwazyjnego działania również na zdrowe tkanki. Istnieje zatem konieczność zaproponowania metod, które gwarantują zarówno bezpieczeństwo, jak i skuteczność leczenia.

„Inteligentne” materiały polimerowe są zdolne do zmiany konformacji w roztworze pod wpływem zmian czynników zewnętrznych, tj. światło, odczyn, czy temperatura, dzięki czemu są zdolne do wywołania odpowiedzi w określonym czasie oraz w określonych miejscach przeznaczenia.

Ze względu na zastosowania diagnostyczne w obrębie żywych organizmów wymagane jest, aby uzyskana makrostruktura miała ściśle zdefiniowaną budowę, zatem techniką preferowaną do otrzymywania tego typu złożonych struktur stanowi koncepcja ATRP.



Głównym celem badań było przeprowadzenie syntezy makroinicjatora ATRP o strukturze  $\beta$ -cyklodekstryny oraz dobudowanie termoczułych łańcuchów bocznych poli(metakrylanu eteru metylowego glikolu di(etylenowego))-*stat*-poli(metakrylanu eteru metylowego glikolu polietylenowego) (PDEGMA-*stat*-POEGMA<sub>500</sub>) metodą polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu z zastosowaniem druczka miedzanego Cu<sup>0</sup> pełniącego rolę pomocniczego aktywatora i czynnika redukującego dezaktywator (SARA ATRP). Zmiany właściwości termoczułych makrocząsteczek zbadano poprzez pomiary transmitancji za pomocą spektroskopii UV-VIS wodnych roztworów polimeru przy zmiennych temperaturach ustalając wartości niższej krytycznej temperatury roztworu (LCST).

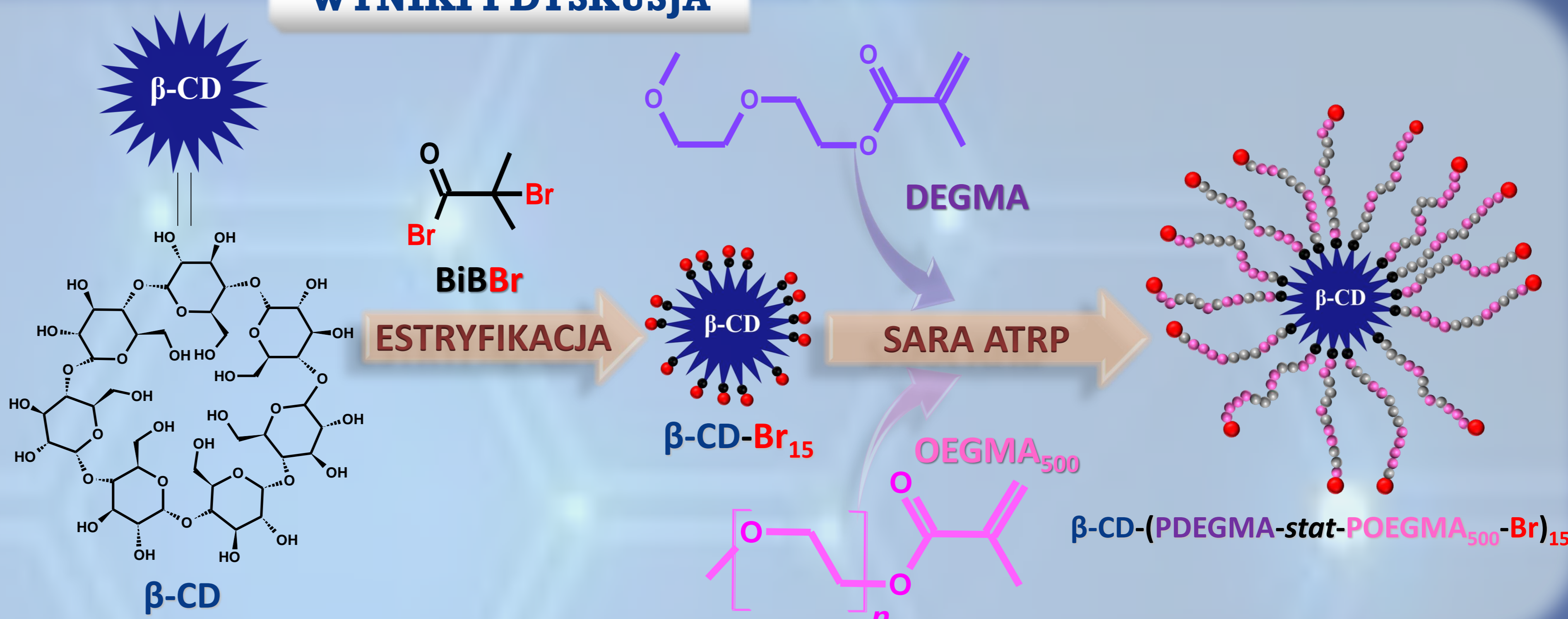
Uzyskane makrocząsteczki stanowią potencjalnie kluczowy składnik znajdujący zastosowanie w systemach dostarczania leków.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Funkcjonalne polimery w oparciu o strukturę  $\beta$ -cyklodekstryny uzyskano stosując dwuetapową syntezę.

W celu uzyskania wartości LCST produktów końcowych mających istotne znaczenie w warunkach fizjologicznych przeprowadzono szereg optymalizacji stosując różne stosunki molowe monomerów DEGMA do OEGMA<sub>500</sub>. Zwiększenie stężenia monomeru DEGMA wywołuje spadek LCST produktu końcowego (Tab. 1, Rys. 4).

Dla produktu polimerowego otrzymanego w syntezie numer 1 przeprowadzono szczegółowe pomiary transmitancji przy różnych stężeniach makrocząsteczki. Dla stężeń równych odpowiednio 0,5 mg/mL, 1 mg/mL, 2 mg/mL, 3 mg/mL wartości dolnej krytycznej temperatury roztworu wynosiły 41,7°C, 40,5°C, 39,1°C, 38,2°C (Rys. 5).



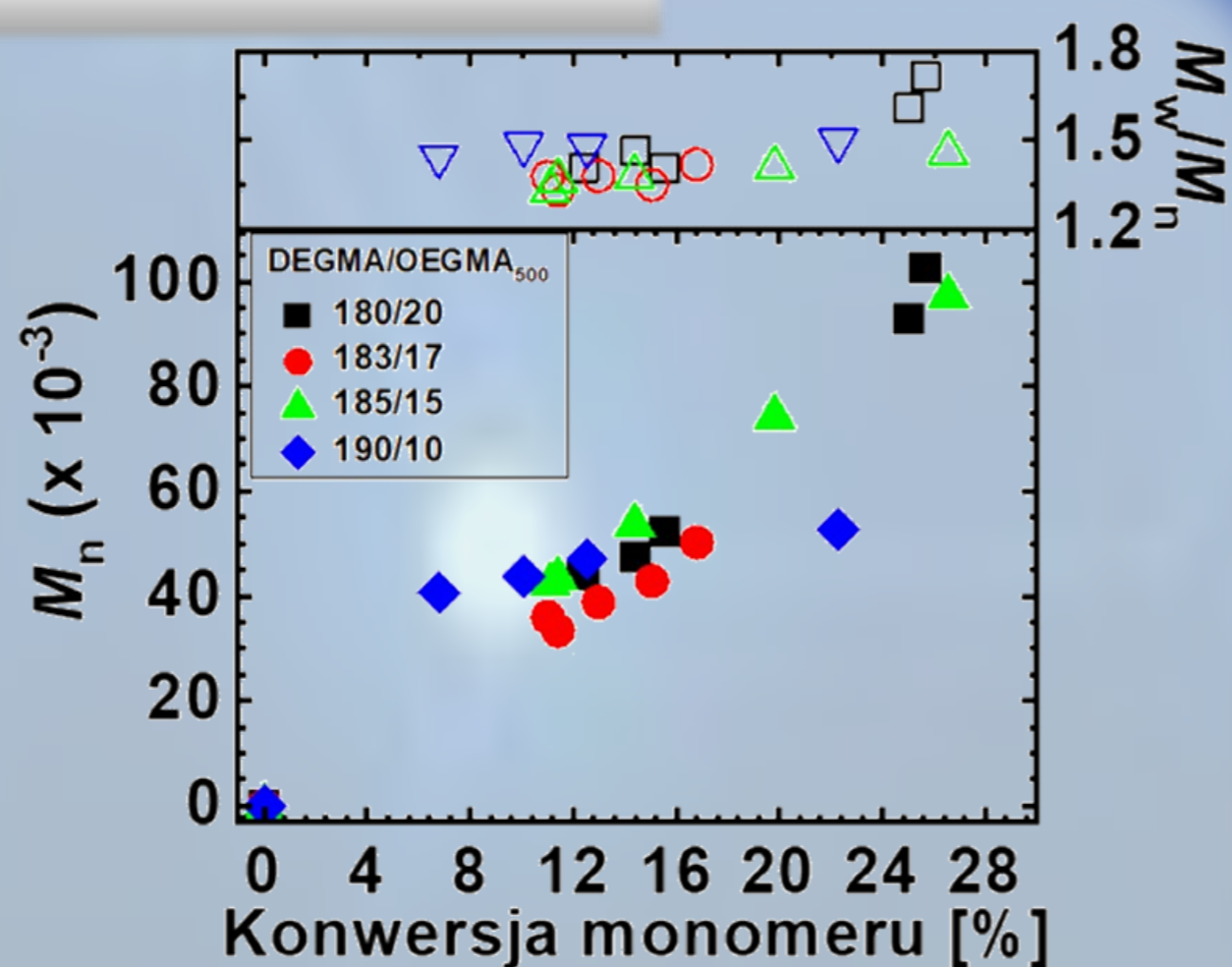
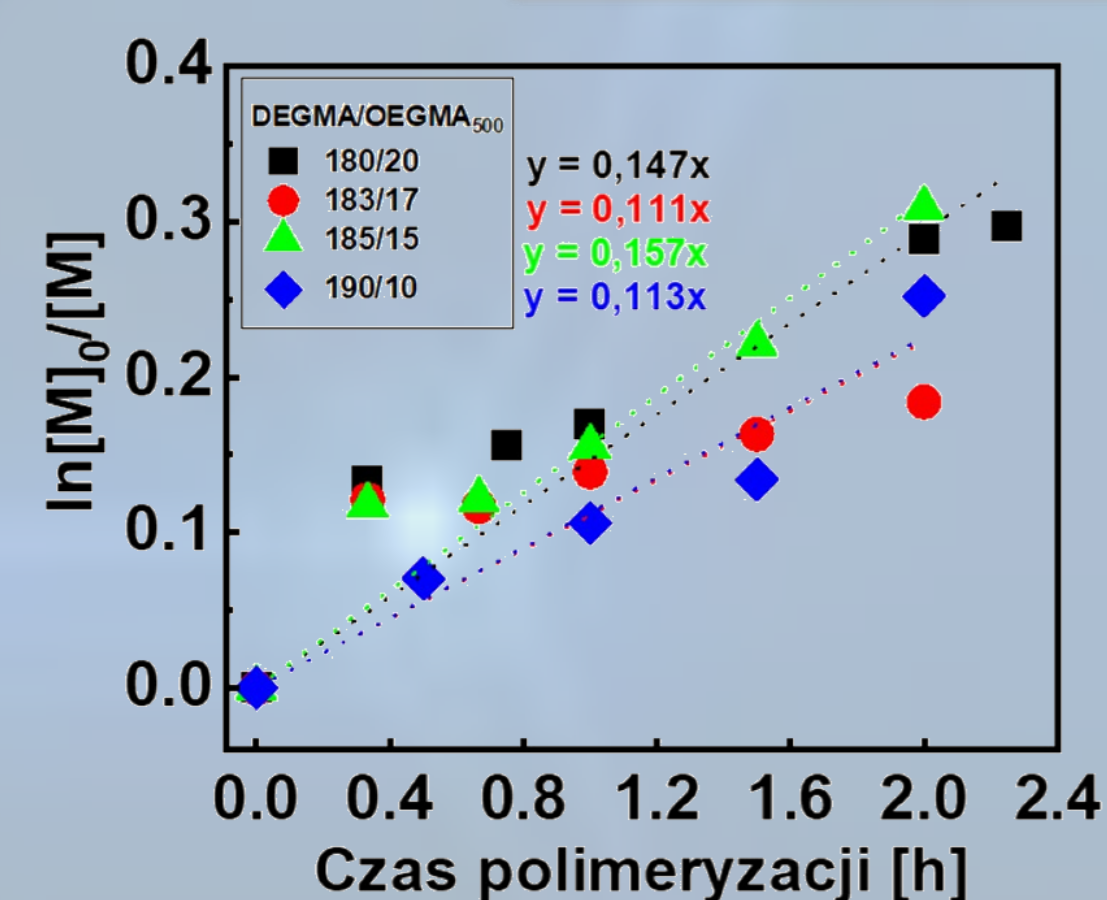
Tab. 1. Wyniki syntezy  $\beta$ -CD-(PDEGMA-*stat*-POEGMA<sub>500</sub>-Br)<sub>15</sub> techniką SARA ATRP.

L.p.	[DEGMA] <sub>0</sub> / [OEGMA <sub>500</sub> ] <sub>0</sub>	[ $\beta$ -CD-Br <sub>15</sub> ] <sub>0</sub>	V <sub>tot</sub> [ml]	t [h]	Konwersja monomeru [%]	k <sub>p</sub> <sup>app</sup> [h <sup>-1</sup> ]	M <sub>n,app</sub> ( $\times 10^{-3}$ )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	LCST [°C]
1	180/20/1	12	2,25	25,7	0,147	102,6	1,72	40,5	
2	183/17/1	25	2	16,8	0,111	50,3	1,42	37,3	
3	185/15/1	25	2	26,5	0,157	97,3	1,46	37,5	
4	190/10/1	12	2	22,3	0,113	52,6	1,50	36,0	

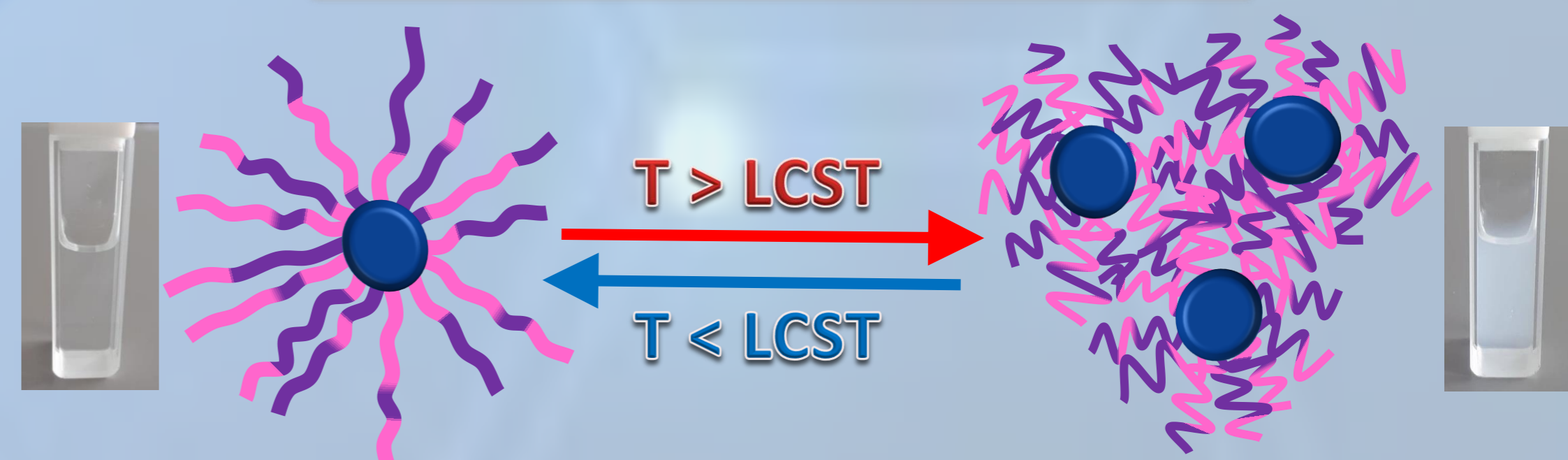
Ogólne warunki reakcji: [Cu<sup>0</sup>Br<sub>2</sub>/TPMA] = 300 ppm, S/V = 0,32 cm<sup>-1</sup>.

Wyjaśnienie skrótów: V<sub>tot</sub> – całkowita objętość mieszaniny; t – czas polimeryzacji; k<sub>p</sub><sup>app</sup> – pozorna stała szybkości propagacji; M<sub>n,app</sub> – rzeczywista liczbowo średnia masa cząsteczkowa; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> – rozrzut mas cząsteczkowych; LCST – dolna krytyczna temperatura roztworu.

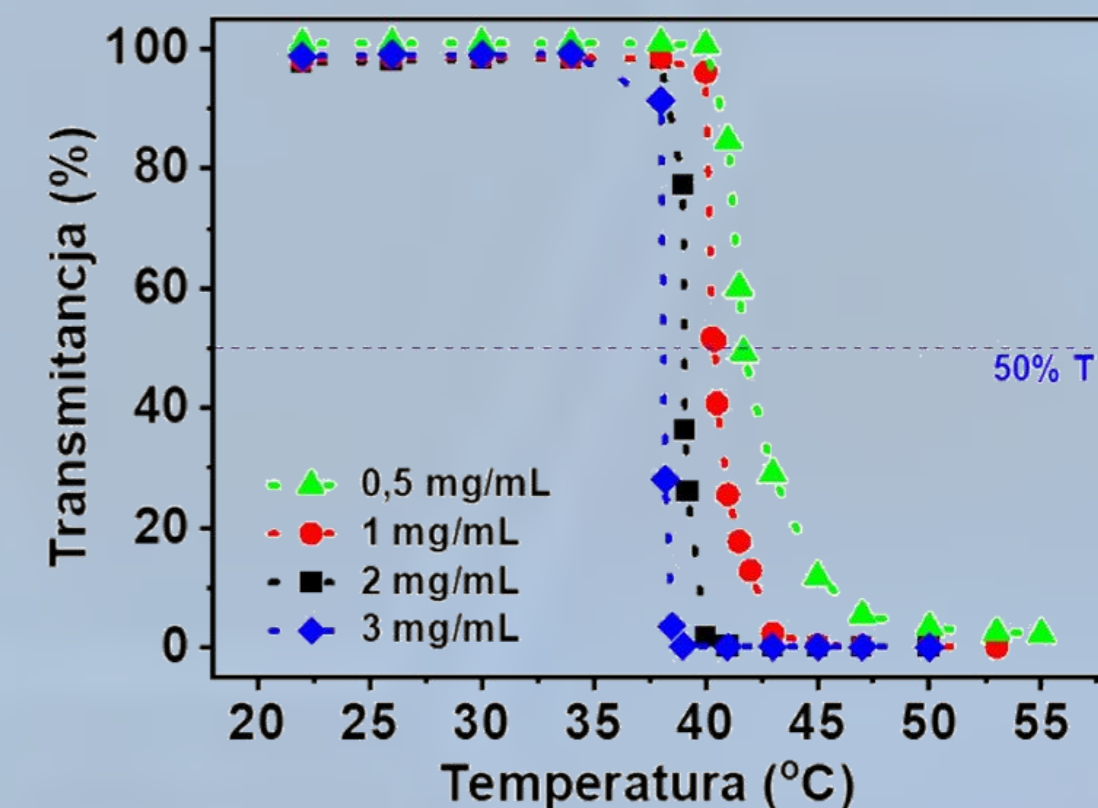
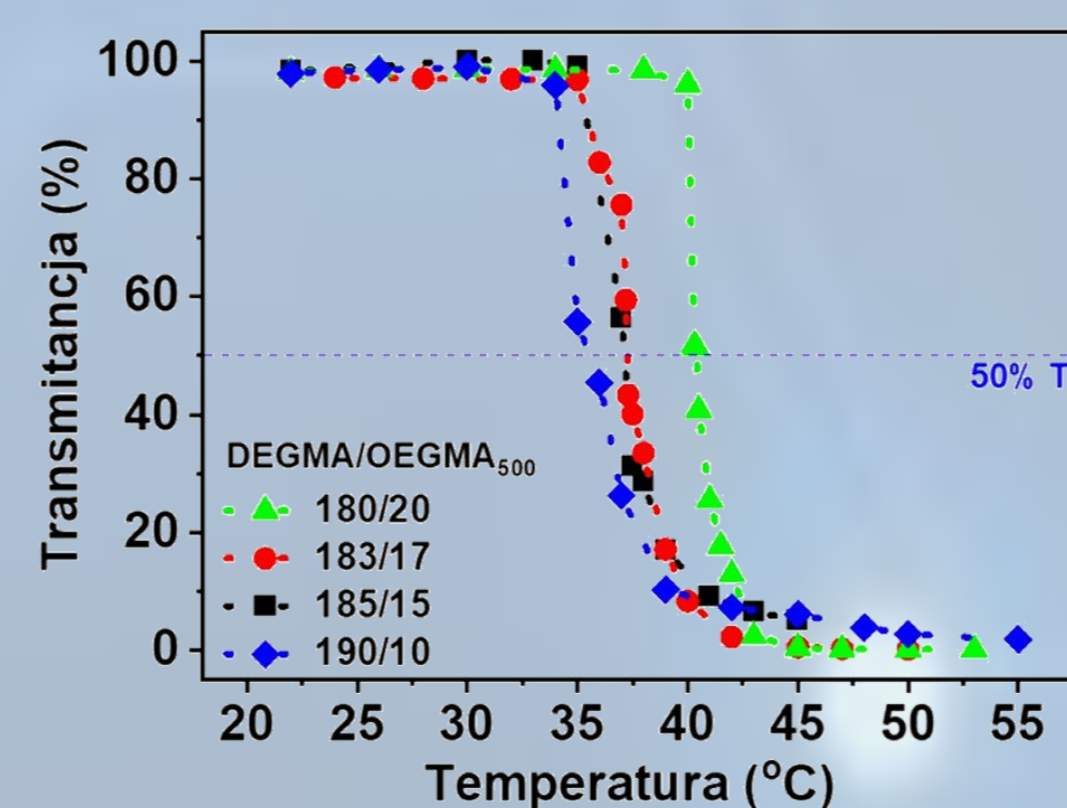
## ANALIZA <sup>1</sup>H NMR i GPC



## SPEKTROSKOPIA UV-VIS



Rys. 3. Schemat właściwości termoczułych makrocząsteczek opartych na P(DEGMA-*stat*-OEGMA<sub>500</sub>) z rdzeniem  $\beta$ -cyklodekstryny.



## PODSUMOWANIE ORAZ DALSZE PLANY BADAWCZE

Uzyskano bromowany makroinicjator w oparciu o strukturę  $\beta$ -cyklodekstryny poprzez przeprowadzenie reakcji estryfikacji z bromkiem  $\alpha$ -bromoizobutyrylu (BiBBr). Uzyskana makrostruktura posłużyła jako rdzeń do syntezy makrocząsteczki w kształcie gwiazdy zawierającej termoczułe ramiona P(DEGMA-*stat*-OEGMA<sub>500</sub>) za pomocą techniki SARA ATRP. Każda z przeprowadzonych syntez charakteryzuje się liniową zależnością  $\ln[M]_0/[M]=f(t)$  oraz wąskimi rozrzutami mas cząsteczkowych, co potwierdza kontrolowany przebieg polimeryzacji. Wykorzystując metodę spektroskopii UV-VIS zbadano właściwości termoczułych makrocząsteczek ustalając wartości niższej krytycznej temperatury roztworu (LCST). Produkt polimerowy otrzymany w syntezie numer 1 ([DEGMA]<sub>0</sub>/[OEGMA<sub>500</sub>]<sub>0</sub> = 180/20) odznacza się kluczowymi temperaturami przejścia fazowego w warunkach fizjologicznych, co umożliwia zastosowanie go w terapiach przeciwnowotworowych.

*Kolejne etapy procesu badawczego będą obejmować przeprowadzenie eksperymentów uwalniania leków modelowych o działaniu przeciwnowotworowym: kwercetyny oraz doksorubicyny, a także przeprowadzenie testów cytotoxyczności wybranych produktów polimerowych. Wyniki zostaną opublikowane w ramach artykułu:*

Izabela Zaborniak, Joanna Bałbustyn, Paweł Chmielarz: „Thermoresponsive cyclodextrin-based polymers for controlled release”, *Molecules* 2022, w przygotowaniu.





# Synteza i charakterystyka nowego ugrupowania mezogenicznego o potencjalnych właściwościach fotoaktywnych do samoorganizujących się elastomerów



Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego

## CEL PRACY

- Synteza oraz charakterystyka nowych mezogenicznych, monofunkcyjnych prekursorów z fotoaktywną grupą azową.
- Przeprowadzenie reakcji kopolimeryzacji mających na celu podłączenie prekursorów jako ugrupowania boczne w kopolimerowych elastomerach samoorganizujących się na bazie polidimetylosiloksanu (PDMS).

## ZAKRES PRACY

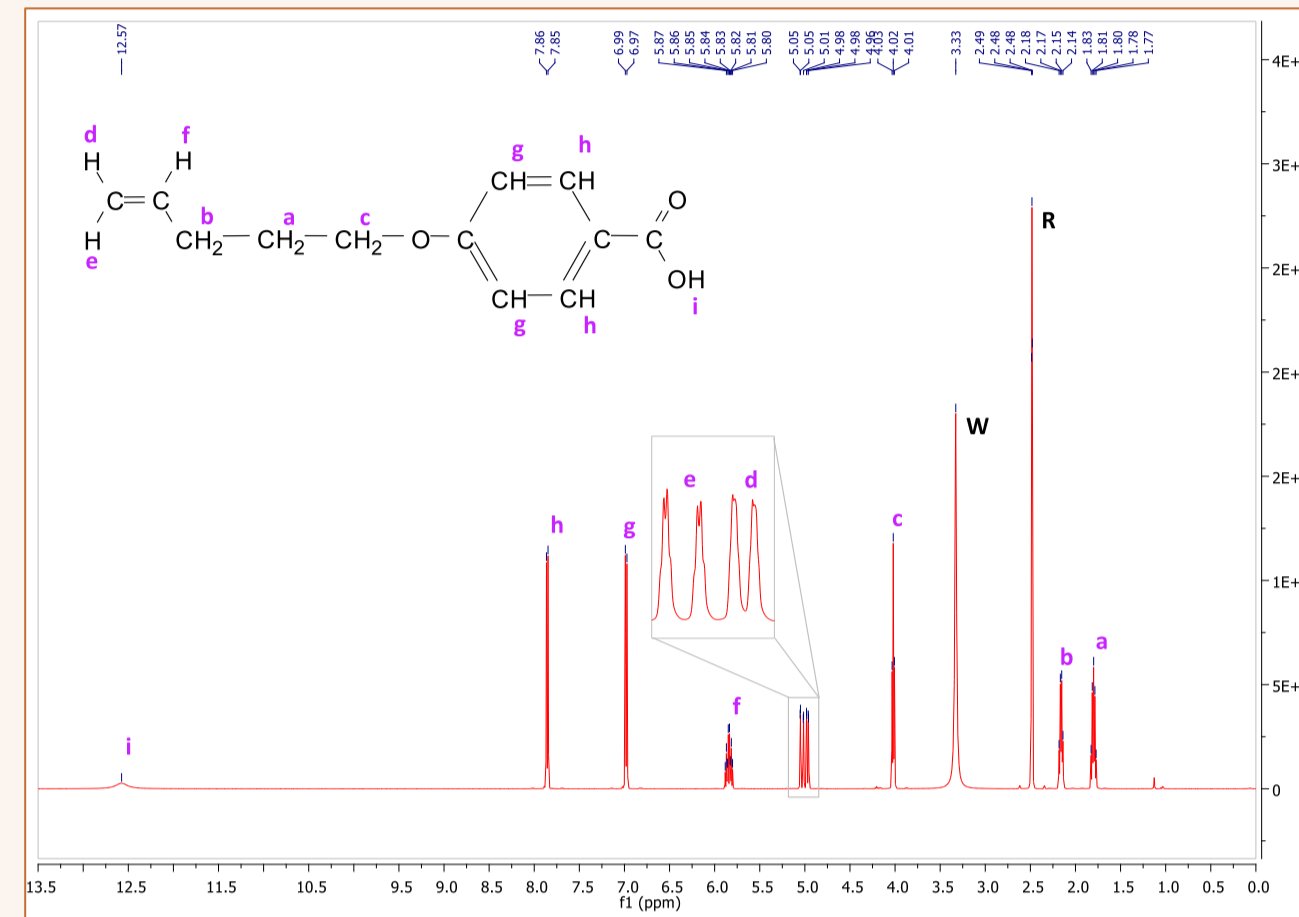
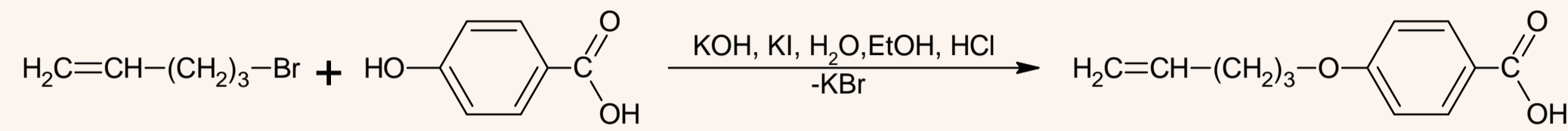
- Przeprowadzenie syntezy mezogenicznych prekursorów posiadających w swojej strukturze ugrupowania azowe.
- Przeprowadzenie reakcji hydroksylacji pomiędzy zsyntetyzowanymi prekursorami i polidimetylosiloksanami (tą część pracy przeprowadzono w Instytucie Chemii Makromolekularnej w Pradze).
- Charakterystyka struktury oraz właściwości otrzymanych związków.

Autor: inż. Wioletta Dyrda

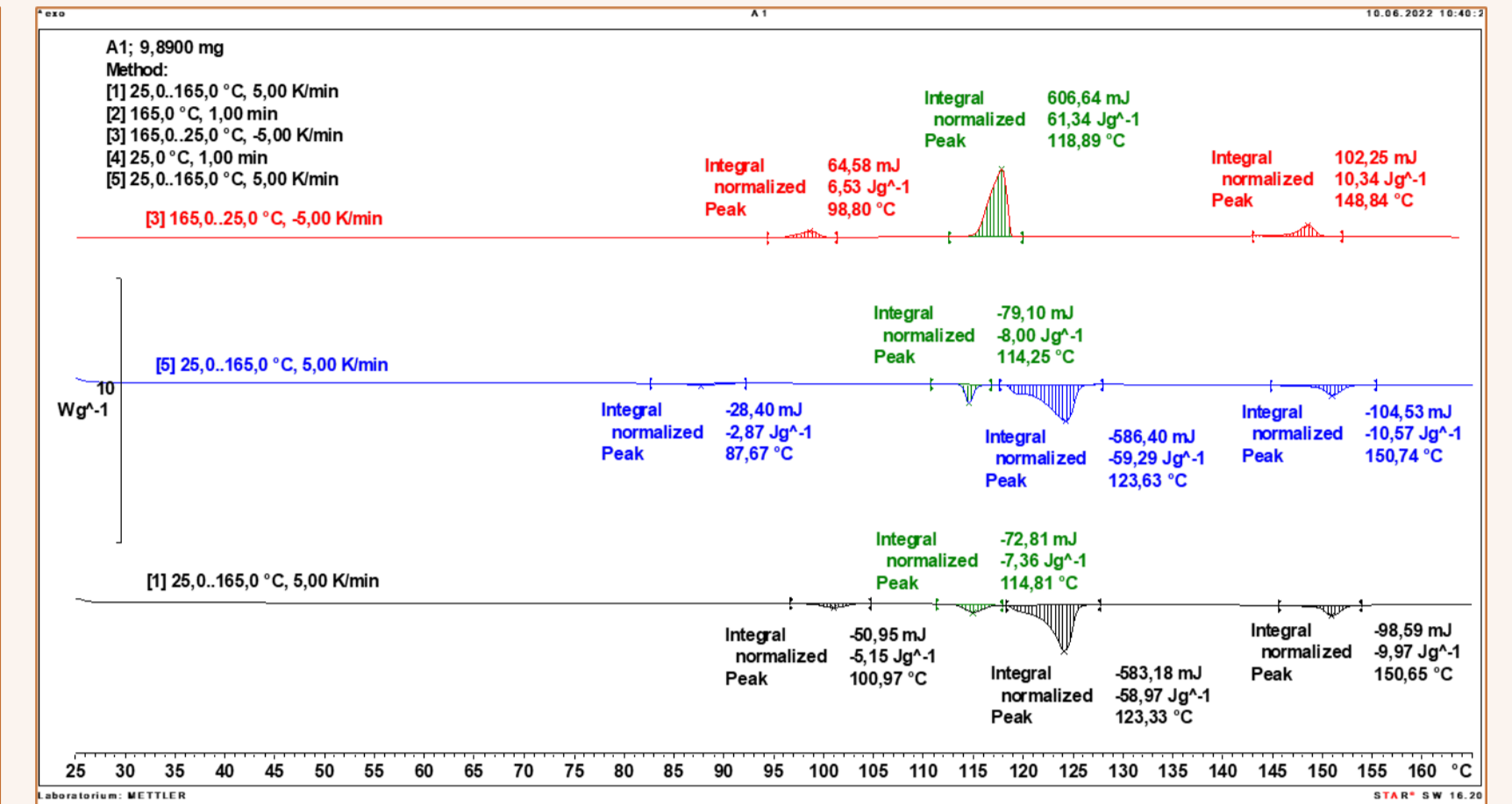
Opiekun pracy: dr hab. inż. Beata Mossety-Leszczak

## Wyniki

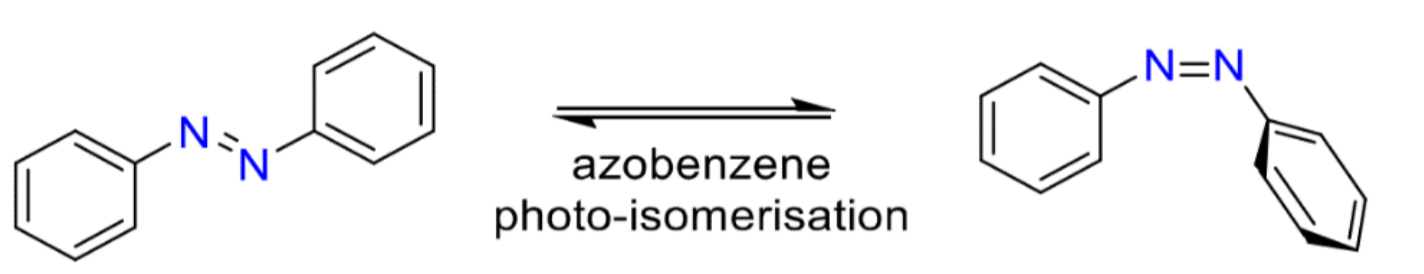
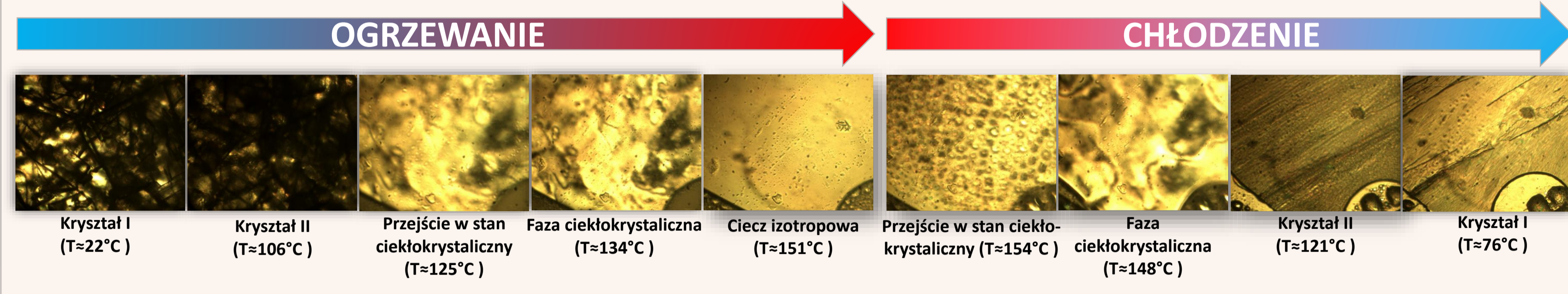
### Związek pośredni: A1



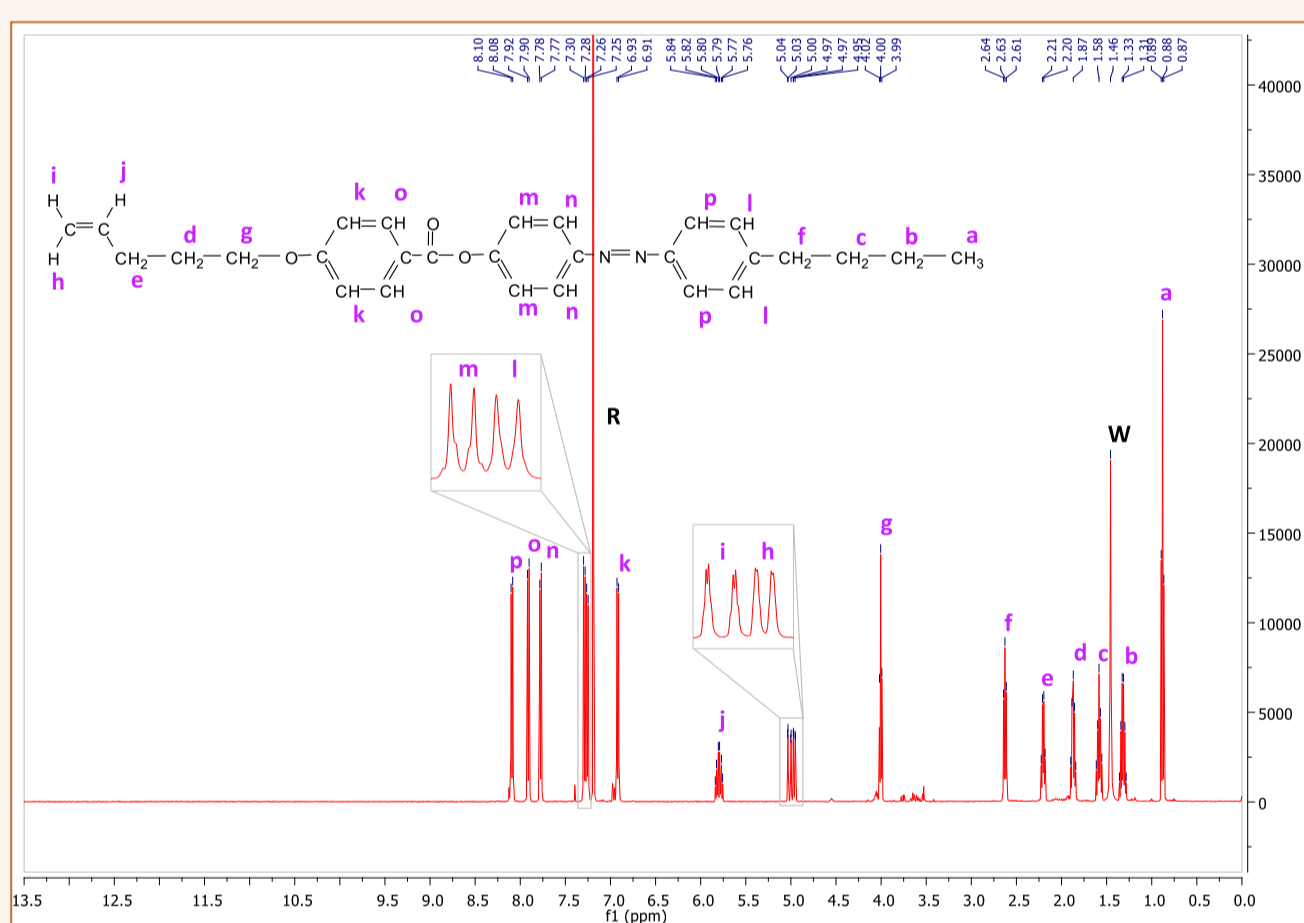
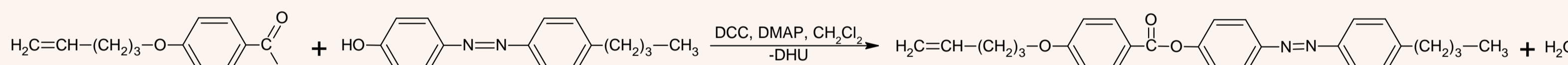
Rys. 1. Widmo <sup>1</sup>H-NMR związku A1; rozpuszczalnik: DMSO-D<sub>6</sub>



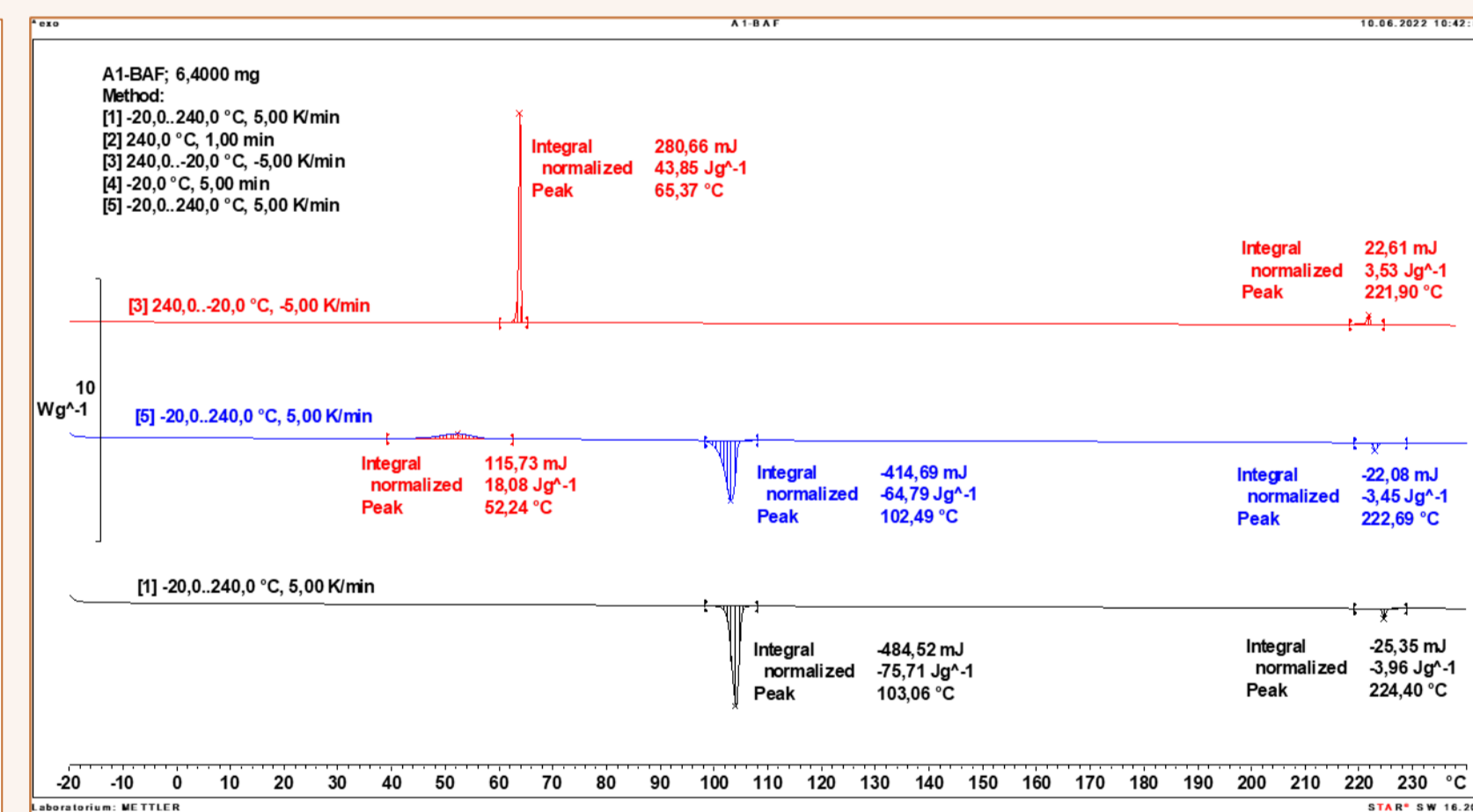
Rys. 2. Krzywa termiczna DSC związku A1



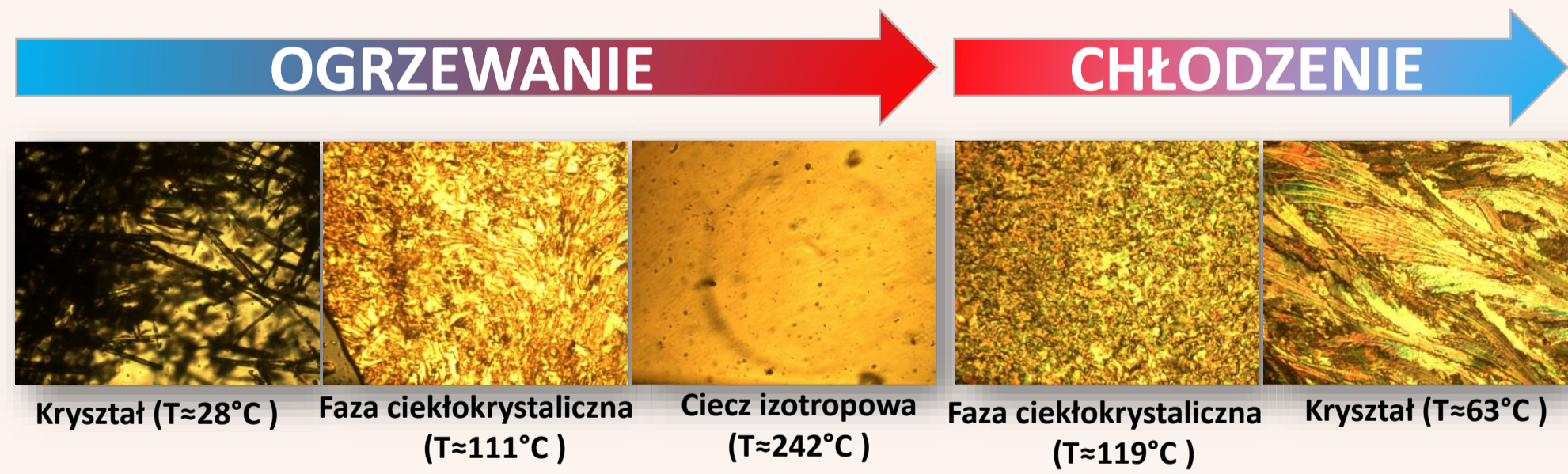
### Prekursor mezogeniczny: A1-BAF



Rys. 1. Widmo <sup>1</sup>H-NMR związku A1-BAF; rozpuszczalnik: CDCl<sub>3</sub>



Rys. 2. Krzywa termiczna DSC związku A1-BAF



## ANALIZA OTRZYMANYCH PÓŁPRODUKTÓW I PRODUKTÓW KOŃCOWYCH

### Analiza struktury chemicznej

- Protonowa spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego – <sup>1</sup>H-NMR.

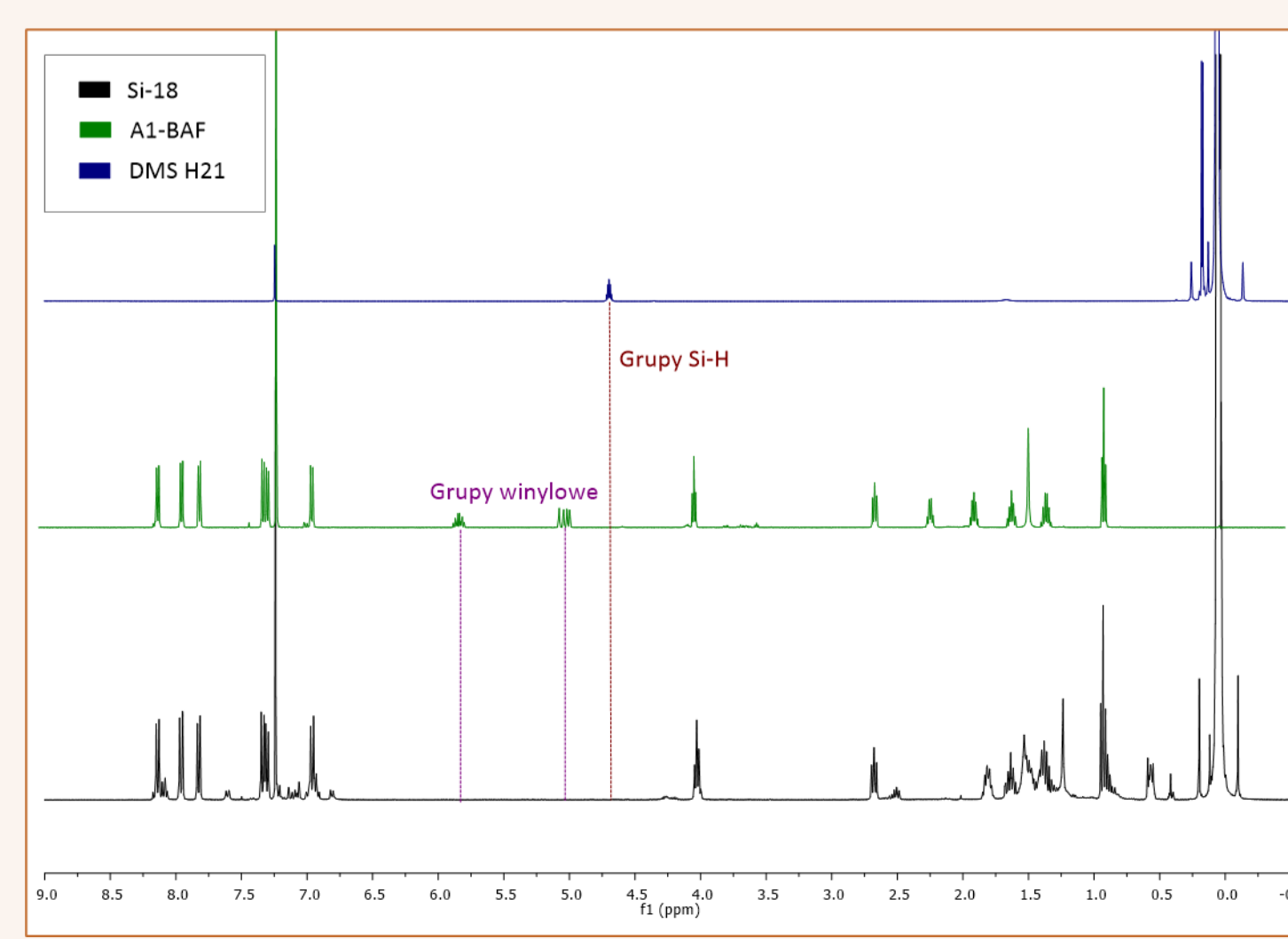
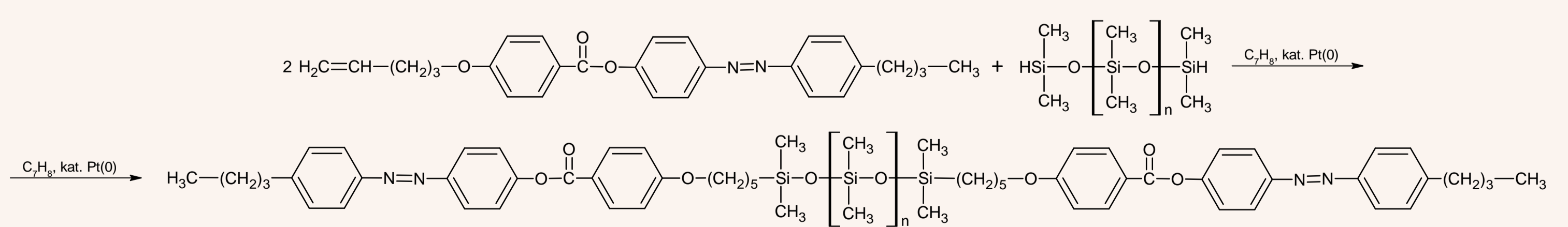
### Charakterystyka właściwości termicznych

- Skaningowa kalorymetria różnicowa – DSC,
- Optyczna mikroskopia polaryzacyjna przeprowadzona na urządzeniu ze stolikiem grzewczym – POM.

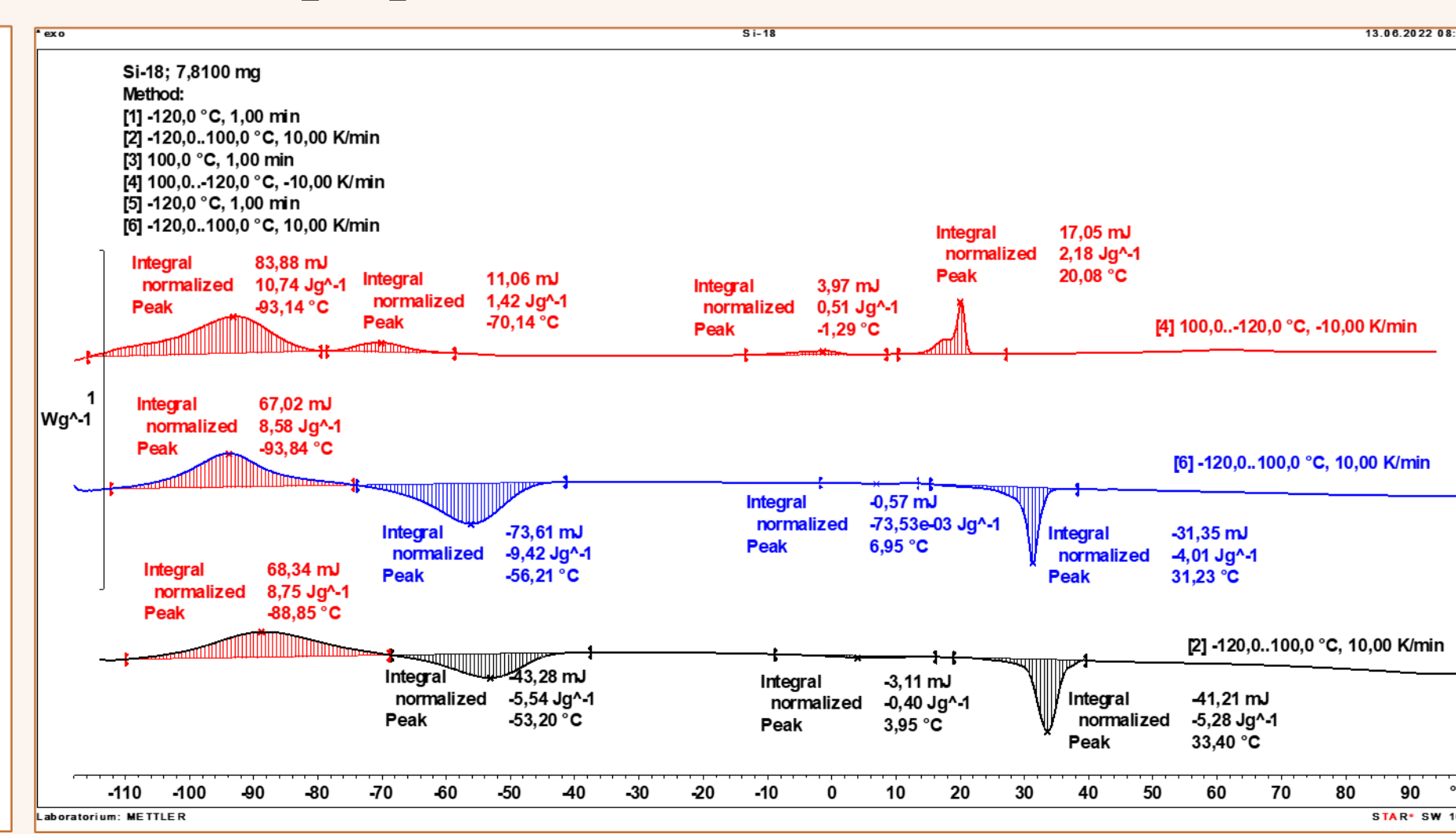
## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

- W ramach pracy dyplomowej przeprowadzono dwuetapową syntezę czterech prekursorów mezogenicznych zawierających w swojej strukturze grupę azową.
- Przeprowadzono analizy mające na celu potwierdzenie struktury związków oraz scharakteryzowanie ich właściwości termicznych.
- Analiza <sup>1</sup>H-NMR jednoznacznie potwierdziła, prawidłowość struktury otrzymanych związków pośrednich oraz produktów końcowych.
- Na podstawie wyników analiz DCS i POM stwierdzono, że wszystkie nowo zsyntetyzowane prekursory mezogeniczne, mają właściwości ciekłokrystaliczne.
- W reakcji hydrosililowania z sukcesem otrzymano elastomer na bazie polidimetylosiloksanu H21 oznaczony skrótem Si-18.

### Elastomer: Si-18



Rys. 1. Zestawienie widm świadczące o zużyciu grup SiH i grup winylowych podczas syntezy elastomeru Si-18; rozpuszczalnik: CDCl<sub>3</sub>



Rys. 2. Krzywa termiczna DSC związku Si-18



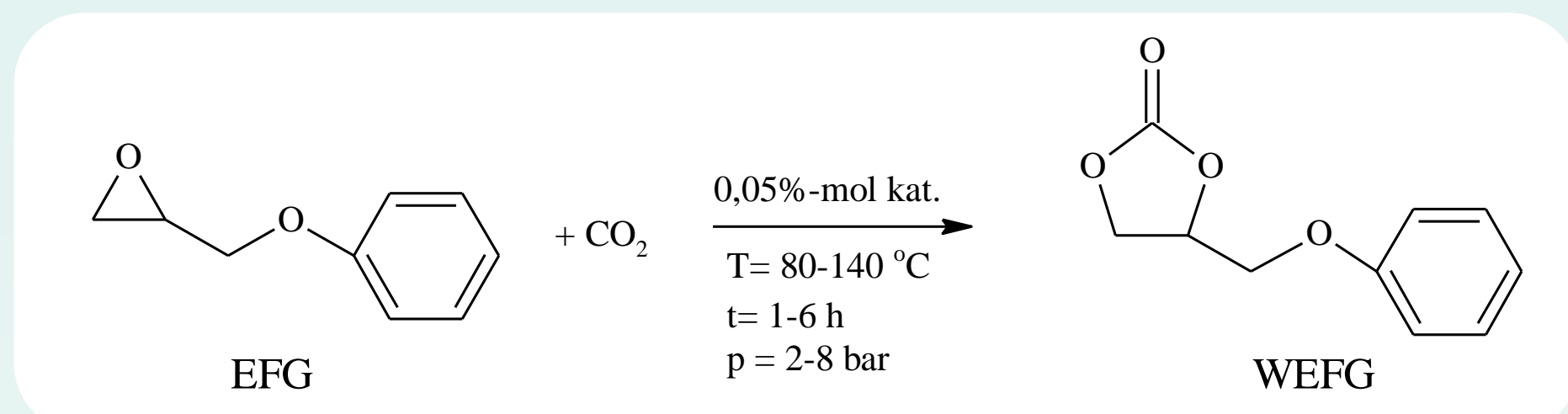
# Wybrane zasady Schiffa i ich kompleksy chromu(III) w katalizie reakcji cykloaddycji CO<sub>2</sub> do związków epoksydowych

## WPROWADZENIE

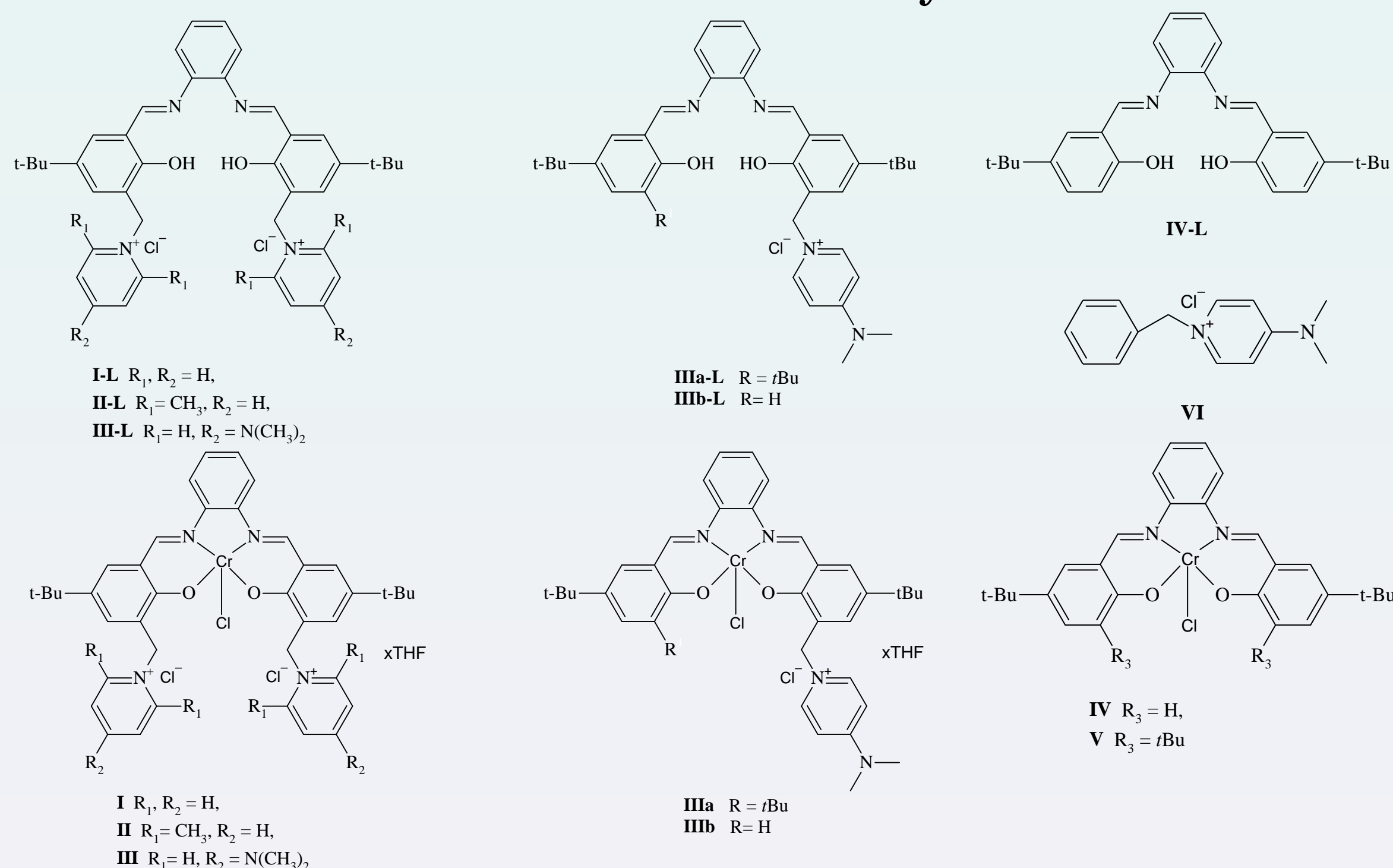
W ostatnich latach do jednych z priorytetowych zagadnień badawczych należą dążenia do opracowania efektywnych technologii zagospodarowania nadmiaru dwutlenku węgla. Jedną z takich możliwości stanowi konwersja CO<sub>2</sub> w wartościowe chemikalia organiczne, do których można zaliczyć, m.in. pięcioczłonowe cykliczne węglany otrzymany w reakcjach cykloaddycji CO<sub>2</sub> do związków epoksydowych. Reakcje te nie zachodzą jednak bez udziału odpowiedniego katalizatora. Efektywną grupę katalizatorów dla tych reakcji stanowią binarne układy składające się z salphenowych kompleksów chromu(III) oraz czwartorzędowych soli amoniowych. W ramach niniejszej pracy zbadano możliwość zastosowania w roli katalizatorów serii salphenowych ligandów i ich kompleksów chromu(III), zawierających wbudowane w strukturę ligandu funkcje soli pirydyniowych, jako jednoskładnikowych katalizatorów. Badania przeprowadzono na modelowej reakcji cykloaddycji dwutlenku węgla do eteru fenylowoglicydylowego. Badano wpływ struktury bifunkcyjnych ligandów i kompleksów, a także warunków prowadzenia reakcji (temperatura, czas, ciśnienie) na właściwości katalityczne zastosowanego katalizatora. Testy katalityczne prowadzono w szklanym reaktorze ciśnieniowym pod stałym ciśnieniem CO<sub>2</sub>, przy stężeniu katalizatora równym 0,05%-mol w stosunku do epoksydu. Konwersję EFG oraz selektywność przereagowania do cyklicznego węglanu określano na podstawie analiz widm <sup>1</sup>H-NMR uzyskanych dla mieszanin poreakcyjnych. Produkt reakcji wydzielano metodą chromatografii kolumnowej.

## PRZEBIEG BADAŃ

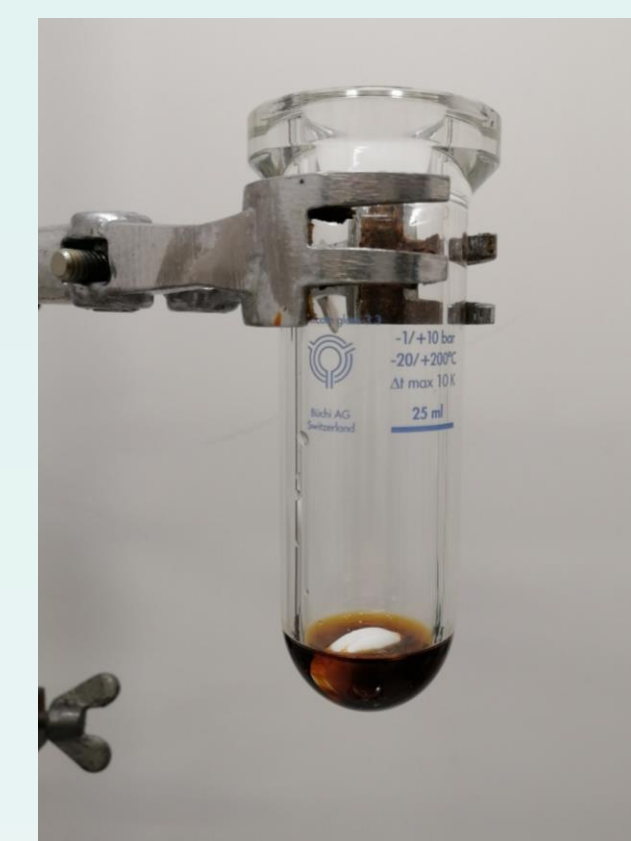
### Modelowa reakcja cykloaddycji



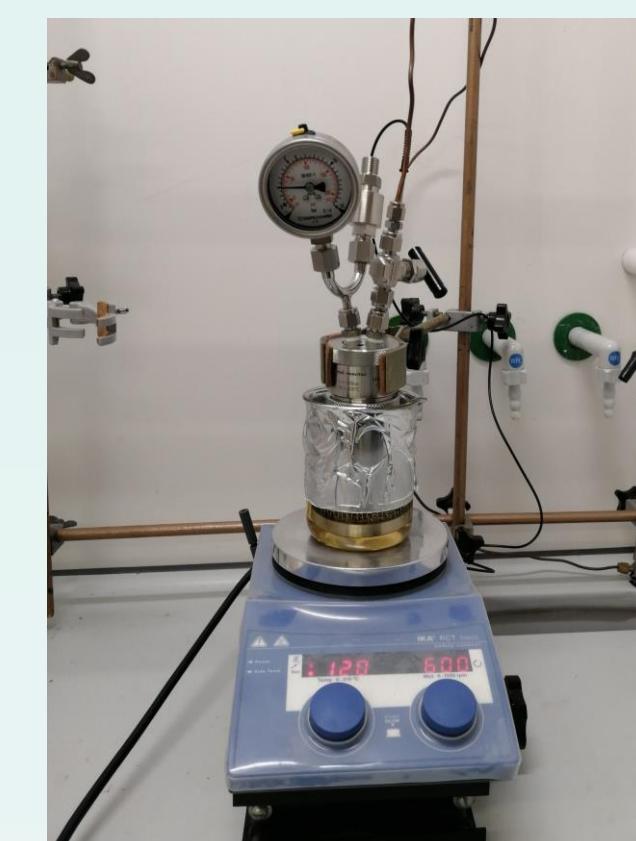
### Badane katalizatory



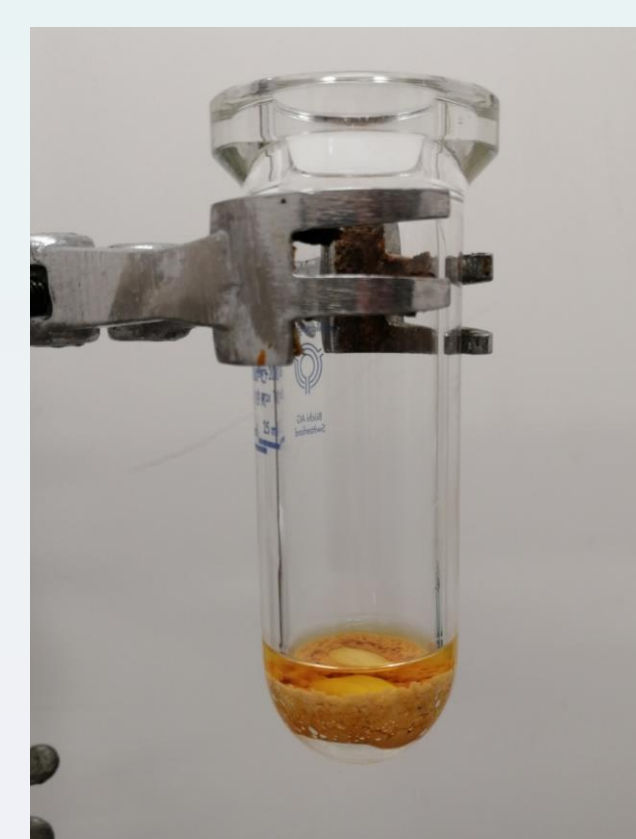
Szklany reaktor ciśnieniowy



Mieszanina reakcyjna przed rozpoczęciem testów katalitycznych



Reaktor ciśnieniowy w trakcie trwania testów katalitycznych



Mieszanina reakcyjna tuż po zakończeniu testów katalitycznych



Zestawiona mieszanina poreakcyjna



WEFG wydzielany za pomocą chromatografii kolumnowej z surowej mieszaniny poreakcyjnej

## WYNIKI

### Porównanie aktywności katalitycznej ligandów i kompleksów w tych samych warunkach reakcji

Tabela 1. Wyniki reakcji cykloaddycji CO<sub>2</sub> do EFG w obecności organokatalizatorów.

Nr	Kat.	Temperatura [°C]	Konwersja [%]	Selektywność [%]	Wydajność [%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
1	I-L		3	>99	3	53	27
2	II-L		0	0	0	0	0
3	III-L		35	>99	35	700	350
4	IIIa-L	120	21	>99	21	429	215
5	IIIb-L		21	>99	21	408	204
6	IV-L		3	>99	3	53	27
7	VI		26	>99	26	519	260

Tabela 2. Wyniki reakcji cykloaddycji CO<sub>2</sub> do EFG w obecności kompleksów salphenowych chromu(III).

Nr	Kat.	Temperatura [°C]	Konwersja [%]	Selektywność [%]	Wydajność [%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
1	I		14	72	10	197	98
2	II		3	25	1	17	8
3	III		58	>99	58	1138	569
4	IIIa	120	71	98	70	1366	683
5	IIIb		66	>99	66	1315	657
6	IV		0	0	0	0	0
7	V		1	17	0	3	1
8 <sup>e</sup>	V		39	92	36	716	358

Reakcje prowadzono przez 2h pod ciśnieniem CO<sub>2</sub> równym 2bar.

### Wpływ czasu i ciśnienia na aktywność katalityczną kompleksu IIIa

Tabela 4. Wpływ czasu na przebieg reakcji cykloaddycji CO<sub>2</sub> do EFG katalizowanej kompleksem IIIa

Nr	Czas [h]	Konwersja [%]	Selektywność [%]	Wydajność [%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
1	1	49	96	47	907	454
2	2	71	98	70	1366	683
3	3	85	>99	84	1631	816
4	6	94	>99	94	1837	919

Reakcje prowadzono w 120 °C pod ciśnieniem CO<sub>2</sub> równym 2bar.

### Wpływ temperatury na reaktywność wybranych kompleksów salphenowych chromu(III)

Tabela 3. Wyniki reakcji cykloaddycji CO<sub>2</sub> do EFG pod wpływem zmiany temperatury reakcji.

Nr	Kat.	Temperatura [°C]	Konwersja [%]	Selektywność [%]	Wydajność [%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
1	I		0	0	0	0	0
2	II		1	70	1	10	5
3	III	80	15	92	14	270	135
4	IIIa		8	92	7	138	69
5	IIIb		10	89	9	174	87
6	I		19	97	19	370	185
7	II		4	36	1	27	13
8	III	100	46	99	46	916	458
9	IIIa		34	99	34	670	355
10	IIIb		41	95	39	770	385
16	I		4	46	2	37	18
17	II		2	15	0	5	2
18	III	140	74	>99	74	1491	745
19	IIIa		69	95	65	1271	636
20	IIIb		60	99	59	1220	610

Reakcje prowadzono przez 2h pod ciśnieniem CO<sub>2</sub> równym 2bar.

Tabela 5. Wpływ czasu na przebieg reakcji cykloaddycji CO<sub>2</sub> do EFG katalizowanej kompleksem IIIa

Nr	Ciśnienie CO <sub>2</sub> [bar]	Konwersja [%]	Selektywność [%]	Wydajność [%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
1	2	71	98	70	1366	683
2	4	87	98	85	1711	856
3	6	91	>99	91	1776	888
4	8	92	>99	93	1815	908

Reakcje prowadzono w 120 °C przez 2h.

## PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że kompleksy chromu(III) znacznie lepiej katalizują reakcję cykloaddycji CO<sub>2</sub> do EFG niż odpowiednie ligandy użyte jako organokatalizatory (w tych samych warunkach reakcji; pCO<sub>2</sub> = 2 bar, 120°C, 2h). Ponadto, stwierdzono, że kompleks III, zawierający w swej strukturze dwie jednostki soli 4-(dimetyloamino)pirydyniowej jest zdecydowanie bardziej aktywnym katalizatorem (TOF=569h<sup>-1</sup>) w porównaniu do swoich analogów z funkcjami pirydyniowymi I (TOF=98h<sup>-1</sup>) i 2,6-dimetylopirydyniowymi II (TOF=8h<sup>-1</sup>). Jeszcze wyższą aktywność odnotowano dla kompleksów IIIa i IIIb zawierających niesymetrycznie podstawione ligandy, zawierające jedną funkcję soli 4-(dimetyloamino)pirydyniowej (odpowiednio TOF = 683h<sup>-1</sup> i 657h<sup>-1</sup>). Dla kompleksu IIIa przeprowadzono dodatkowo badania wpływu czasu reakcji i ciśnienia dwutlenku węgla w zakresie ciśnień 2-8 bar. Stwierdzono, że wzrost ciśnienia oraz wydłużenie czasu reakcji wpływa pozytywnie na konwersję EFG (wzrost z 71 do 94%) oraz selektywność tworzenia cyklicznego węglanu (wzrost z 98 do >99%).



# Salicylaldiminy z układem pirydyniowym heterogenizowane na cząstkach krzemionki KCC-1 z rdzeniem magnetytowym jako potencjalne katalizatory reakcji CO<sub>2</sub> z epoksydami

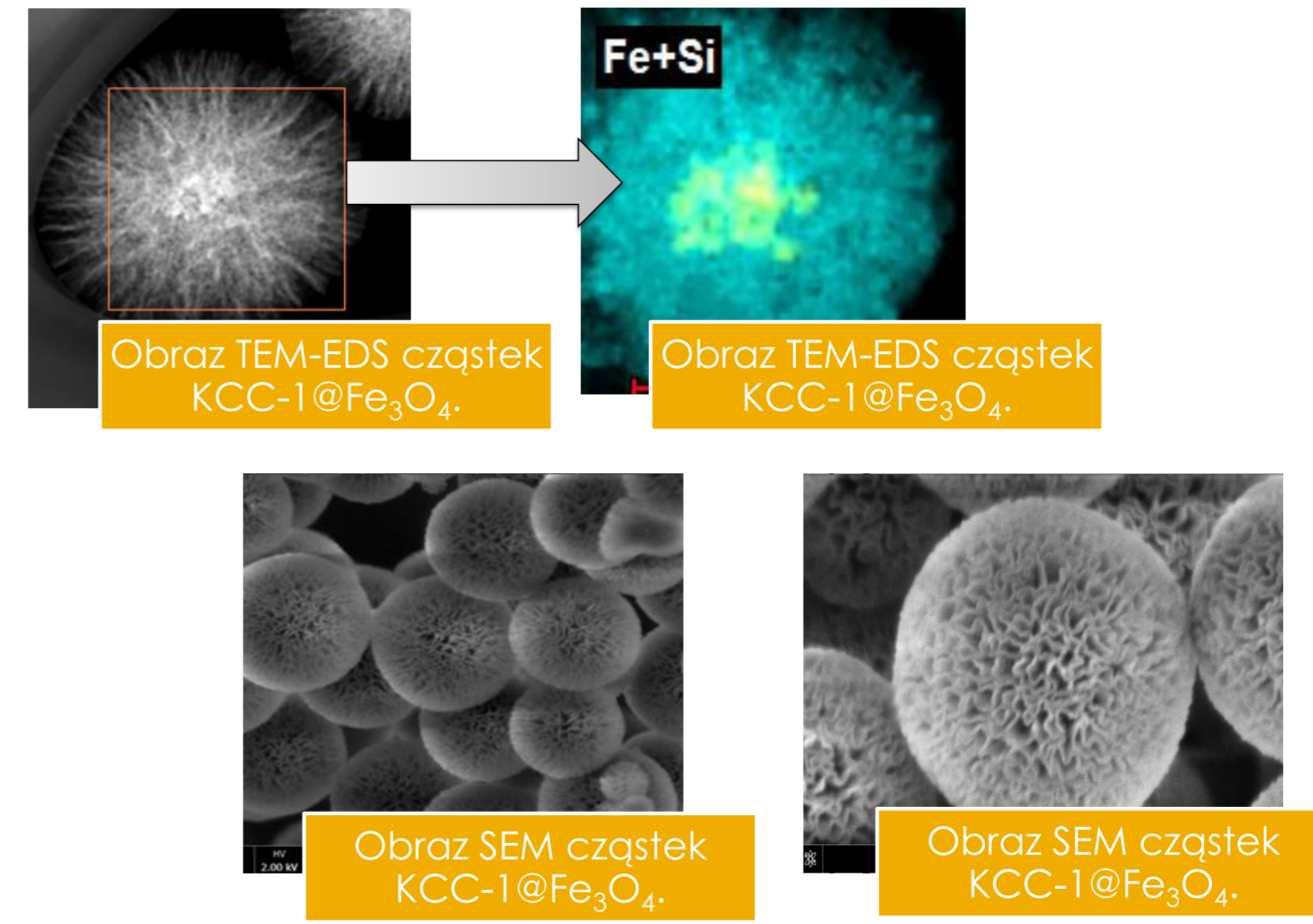
Autor: inż. Alicja Kielar  
Technologia chemiczna  
Katedra Technologii i  
Materiałoznawstwa Chemicznego  
Opiekun pracy:  
dr hab. inż. Agnieszka Bukowska,  
prof. PRz

## WPROWADZENIE

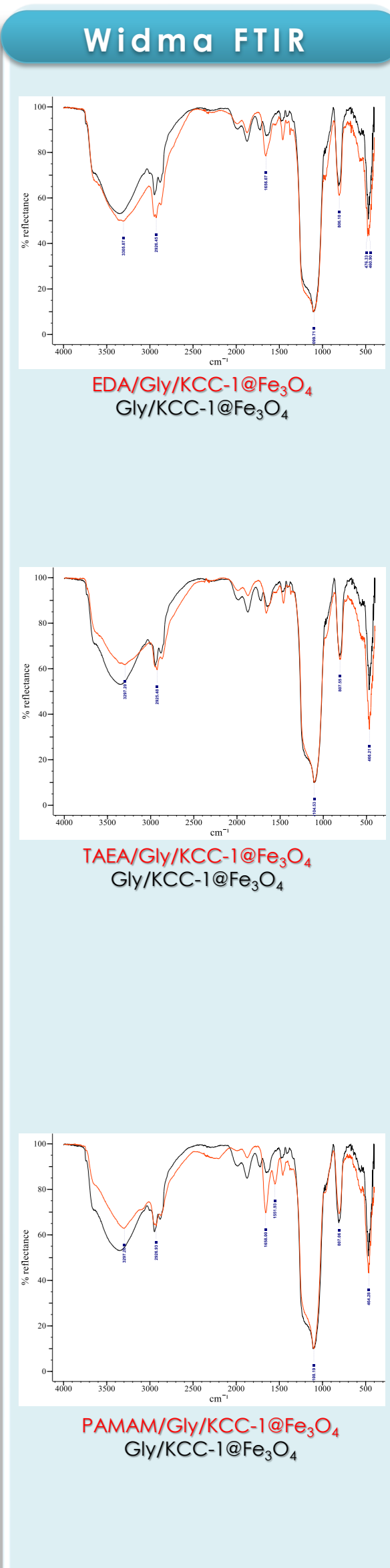
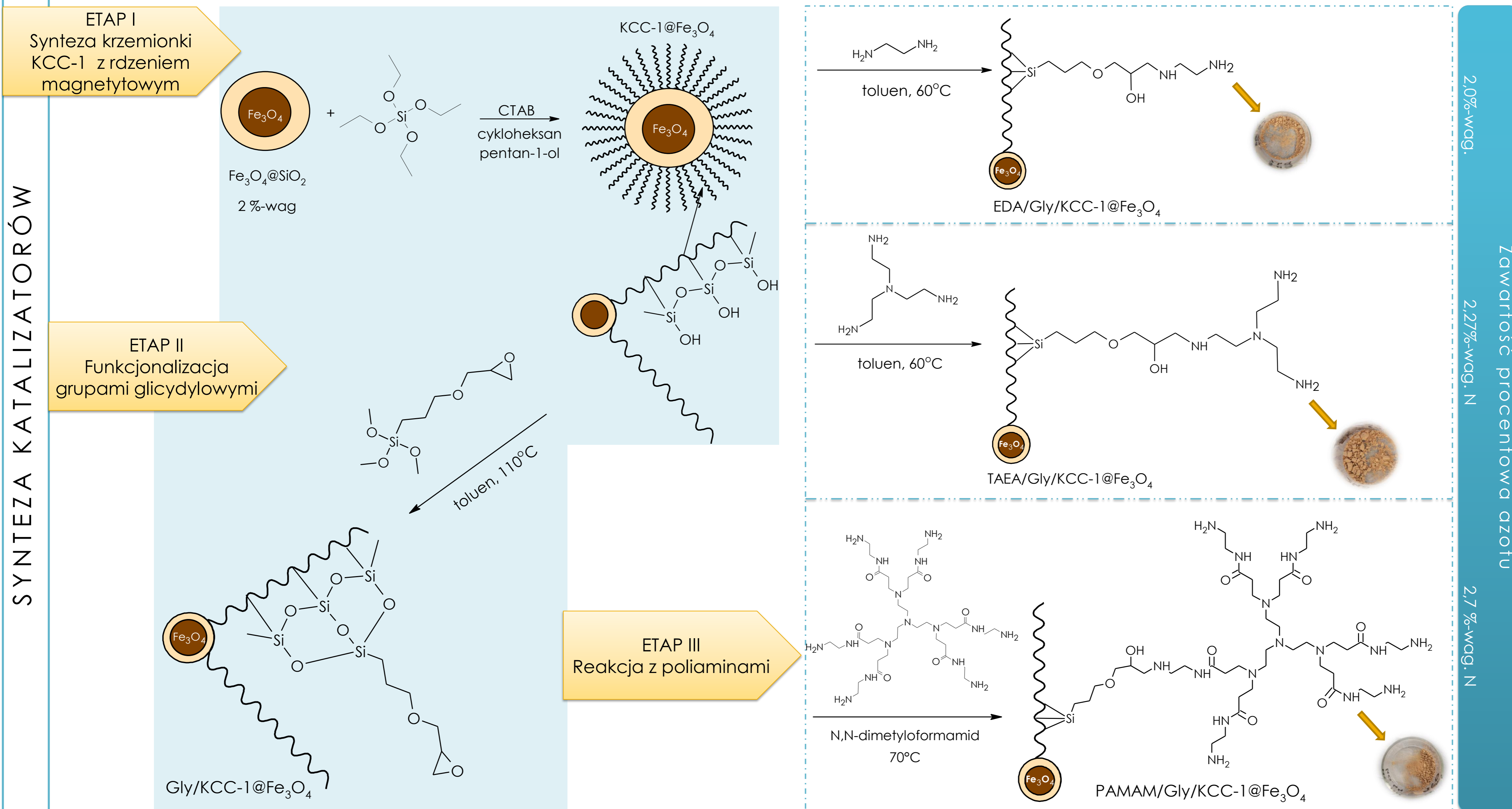
Historia mezoporowatych materiałów krzemionkowych rozpoczęła się w latach 1990-tych. Od tego czasu opracowano metody syntezy materiałów krzemionkowych o różnej morfologii, co pozwala na projektowanie innowacyjnych układów hybrydowych do różnorodnych specjalnych zastosowań, w tym zastosowań w katalizie. Wykorzystuje się przy tym możliwość posyntetycznej modyfikacji materiałów krzemionkowych z wykorzystaniem reaktywności powierzchniowych grup silanolowych oraz grup wstępnie zakotwiczonych na powierzchni. Zyskującym na popularności kierunkiem modyfikacji jest połączenie mezoporowatej matrycy z układami dendrytycznymi. Charakterystyczne cechy strukturalne dendrymerów wprowadzają w strukturę mezoporowatych krzemionek unikatowe właściwości typowe dla tego typu makrocząsteczek. Wyzwaniem pozostaje jednak opracowanie efektywnych systemów katalitycznych pozwalających na ich łatwy odzysk, regenerację i ponowne wykorzystanie w kolejnych cyklach katalitycznych bez znaczącego spadku aktywności.

**CEL PRACY:** Synteza i wielostopniowa posyntetyczna modyfikacja krzemionki KCC-1 z rdzeniem magnetytowym w kierunku heterogenizacji salicylaldiminy z układem pirydyniowym oraz zastosowanie zsintezowanych materiałów hybrydowych jako potencjalnych katalizatorów reakcji cykloaddycji dwutlenku węgla do eteru fenylo-glicydyłowego.

## Krzemionka KCC-1 z magnetytowym rdzeniem



## CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA



## PODSUMOWANIE

- Przeprowadzono syntezę i charakteryzację włóknistej mezoporowatej krzemionki KCC-1 z wbudowanym rdzeniem magnetytowym (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).
- Mezoporowate nanostruktury KCC-1@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> poddano trójstopniowej posyntetycznej modyfikacji kolejno w reakcjach z (3-glicydyloksypropylo)trimetoksylanem, poliaminą (etylenodiaminą, tris-(2-aminoetylo)aminą lub poli(amidoaminą) typu PAMAM) oraz pochodną aldehydu salicylowego zawierającą wbudowaną funkcję soli 4-(dimetyloamino)pirydynowej.
- Wytworzone materiały hybrydowe testowano jako potencjalne katalizatory modelowej reakcji cykloaddycji CO<sub>2</sub> do eteru fenylo-glicydyłowego. Zsintezowane materiały wykazały umiarkowaną aktywność katalityczną w zastosowanych warunkach reakcji.
- Wyniki testów katalitycznych stanowią podstawę dla weryfikacji dalszych kierunków badań nad preparatyką katalizatorów bazujących na materiałach krzemionkowych

## Wyniki reakcji cykloaddycji CO<sub>2</sub> do eteru fenylo-glicydyłowego

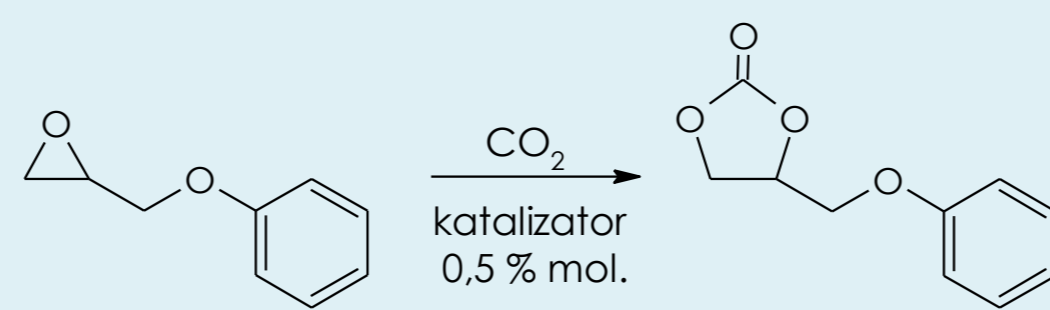


Tabela 1. Wyniki testów katalitycznych dla katalizatora nr 1.

Katalizator 1 EDA – 0,5% mol.	I cykl	II cykl
Konwersja [%]	37,1	8,3
Selektywność [%]	91,53	70,6
Wydajność [%]	33,9	5,8
TON	66,5	5,2
TOF [h <sup>-1</sup> ]	16,6	1,3

Tabela 2. Wyniki testów katalitycznych dla katalizatora nr 2.

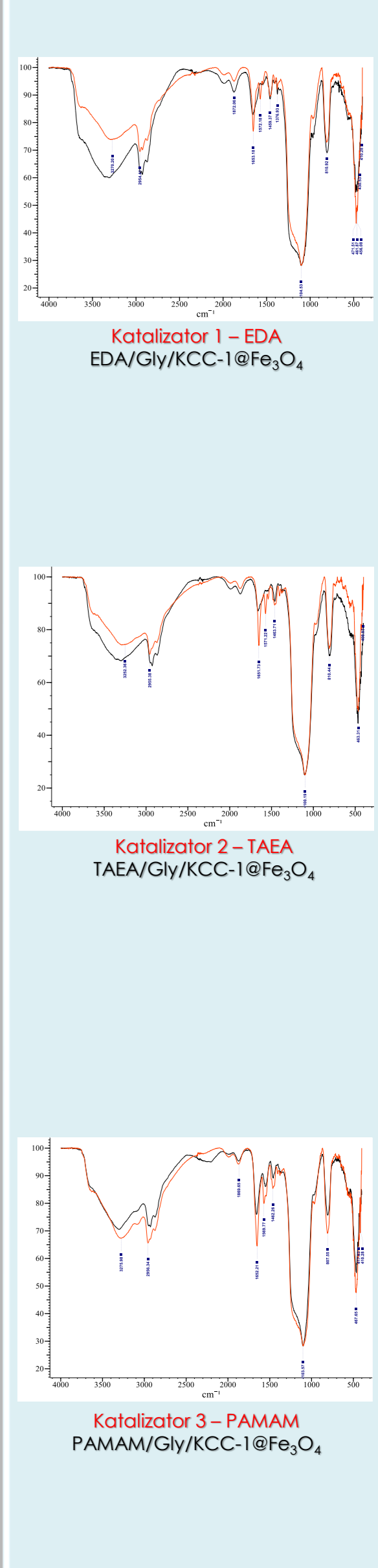
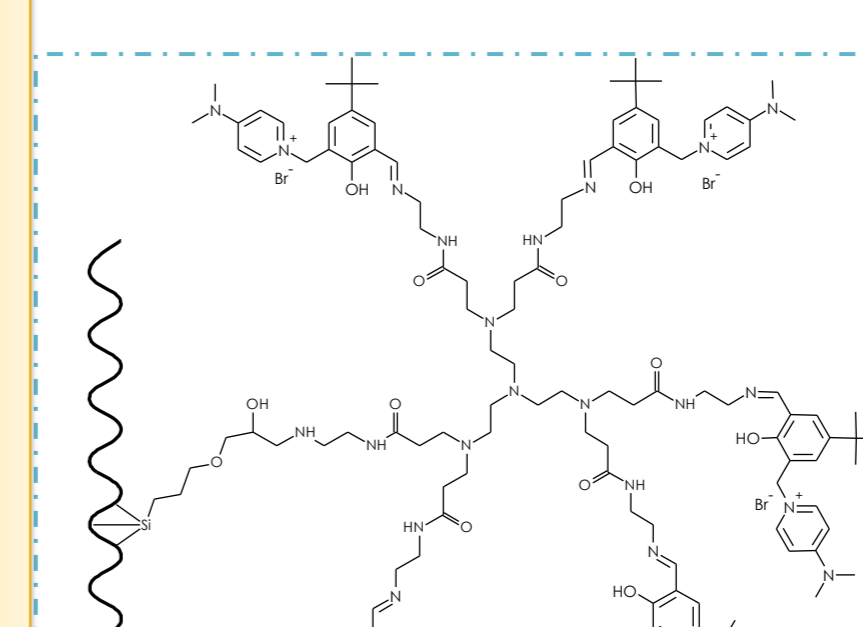
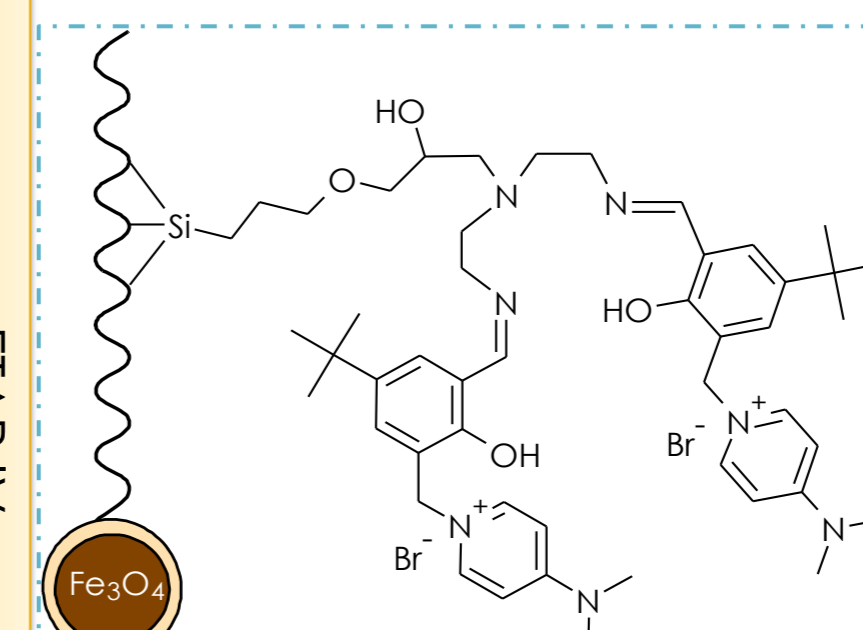
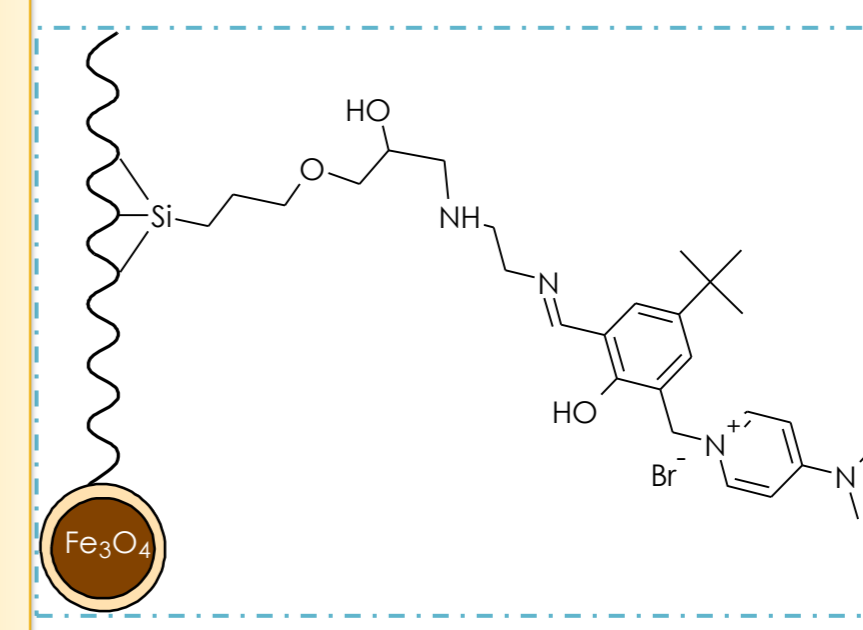
Katalizator 2 TAEA – 0,5% mol.	I cykl	II cykl
Konwersja [%]	37,6	11,6
Selektywność [%]	95,9	88,6
Wydajność [%]	36,1	10,3
TON	71,7	20,4
TOF [h <sup>-1</sup> ]	17,8	5,1

Tabela 3. Wyniki testów katalitycznych dla katalizatora nr 3.

Katalizator 3 PAMAM – 0,5% mol.	I cykl	II cykl
Konwersja [%]	35,2	12,1
Selektywność [%]	88,7	74,4
Wydajność [%]	31,3	9,0
TON	61,7	17,8
TOF [h <sup>-1</sup> ]	15,4	4,4

## TESTY KATALITYCZNE

aldehydu salicylowego z funkcją bromku 4- (dimetyloamino)pirydyniowego







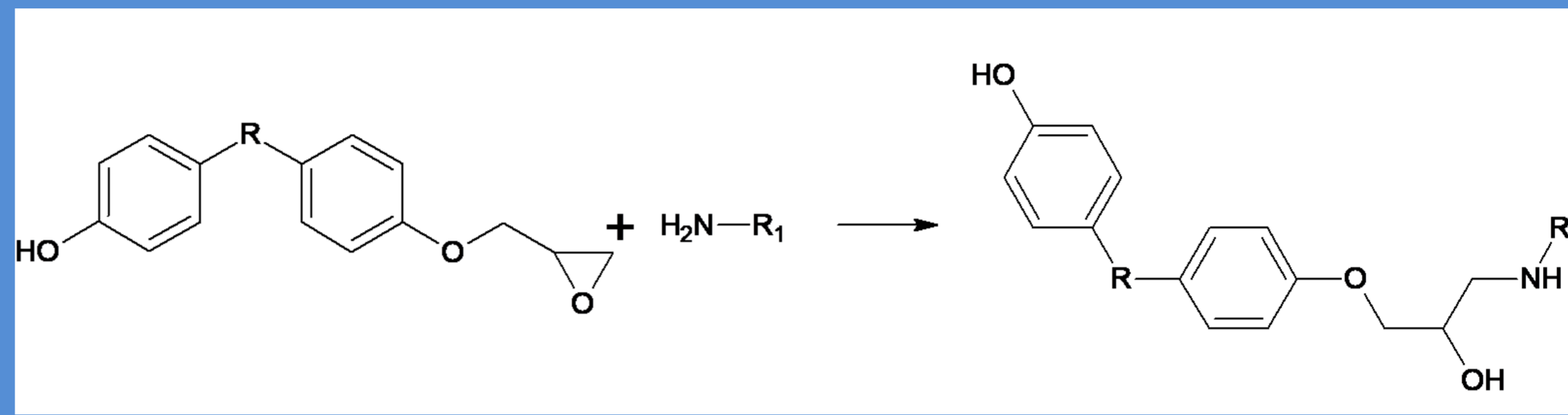
## Badania nad zastosowaniem wodorozcieńczalnych żywic epoksydowych jako spoiw stosowanych do powłok ochronnych w budownictwie

inż. Kuc Przemysław

### Wstęp

Związki epoksydowe dzięki swoim właściwościom znalazły szeroką gamę zastosowań, między innymi jako spoiwa powłok stosowanych w różnych gałęziach przemysłu, od budownictwa poprzez materiały konstrukcyjne i branżę żywnościową, aż po lotnictwo i kosmonautykę. Dzięki wysokiej chemoodporności, wytrzymałości termicznej oraz odporności na ścieranie powłoki na bazie żywic epoksydowych są powszechnie stosowane. Wraz z wzrostem popularności eliminowania rozpuszczalników organicznych zastosowano rozwiązanie pozwalające otrzymać wodorozcieńczalne żywice epoksydowe czyli zawiesinę związku zawierającego grupy epoksydowe w wodzie. Proces otrzymywania wodorozcieńczalnych żywic epoksydowych można poprowadzić na dwa sposoby: metoda chemiczna oraz metoda inwersji faz.

W niniejszej pracy skupiono się na zbadaniu różnic pomiędzy układami żywicznymi na bazie żywicy stu procentowej (Bisfenol A), oraz wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej. Porównano również właściwości powłok wynikające z rodzaju zastosowanego utwardzacza oraz jego wpływu na badany układ.

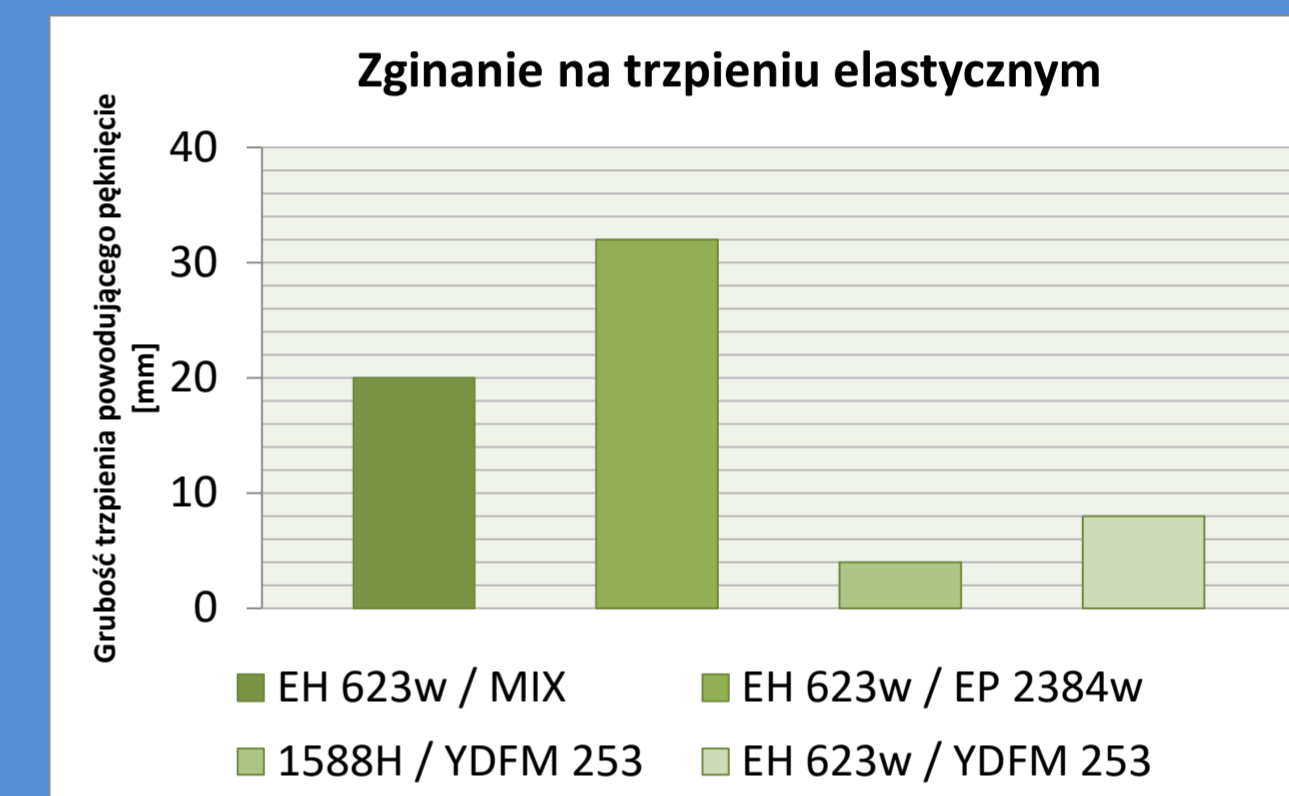
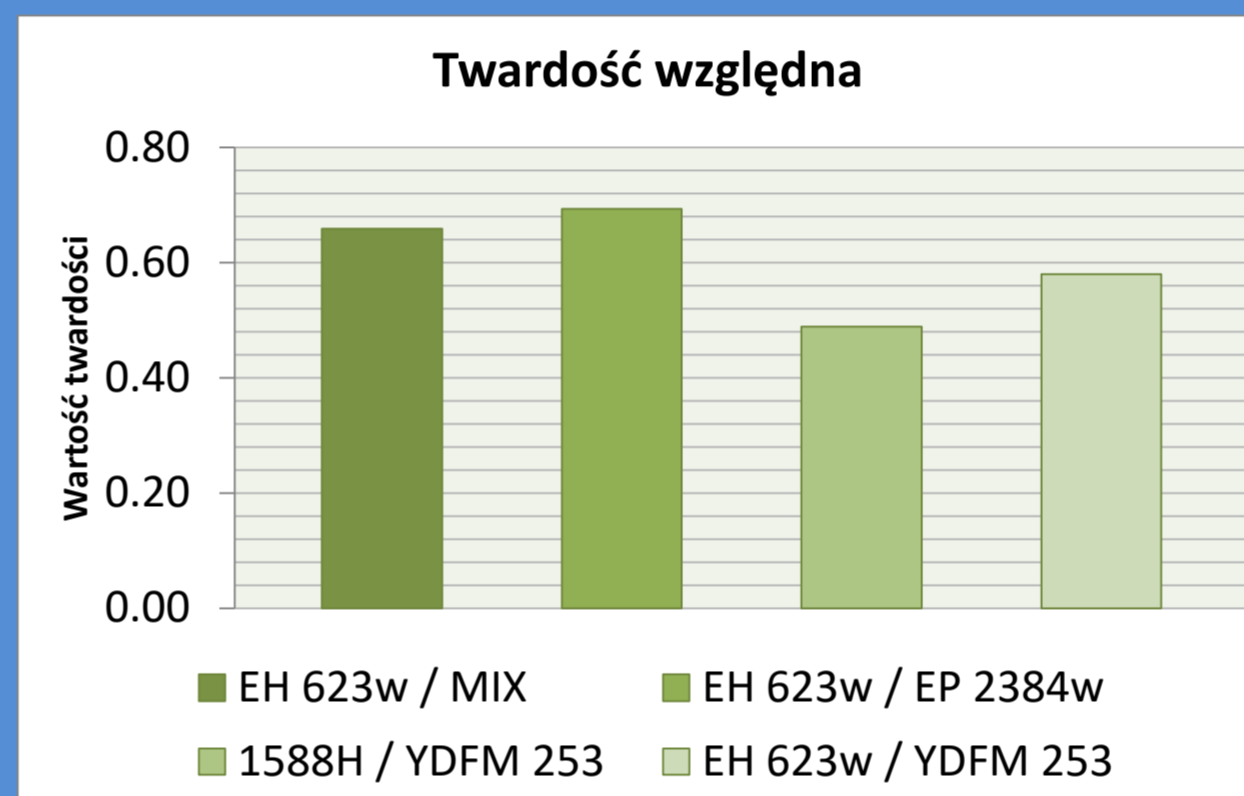


Reakcja utwardzania żywicy epoksydowej za pomocą aminy. R – grupa CH<sub>2</sub> (Bisfenol F) lub CH<sub>3</sub>-C-CH<sub>3</sub> (Bisfenol A)

### Etap I: Analiza podstawowa surowców komercyjnych i dobór produktów do dalszych badań

Analizę produktów komercyjnych rozpoczęto od przebadania podstawowych właściwości tj. twardość, czy szybkość wiązania w celu dobrania odpowiednich substancji. Przebadano 5 różnych wodorozcieńczalnych żywic epoksydowych od różnych producentów oraz 13 różnych wodorozcieńczalnych utwardzaczy. Na podstawie wyników zdecydowano na wybór 1 wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej i 7 utwardzaczy o różnych właściwościach.

Lp	Utwardzacz	Żywica	Zawartość suchej masy polimeru (ZSM)
1	Dyspersja wodna mieszaniny amin (Beckopox EH 623W/80WA)	Żywica 100% (YDFM 253)	50 %
2	Dyspersja wodna mieszaniny amin (Beckopox EH 623W/80WA)	Wodorozcieńczalna żywica epoksydowa (Beckopox EP 2384W/57WA)	50 %
3	Dyspersja wodna mieszaniny amin (Beckopox EH 623W/80WA)	Mieszana żywica w stosunku masowym 1:1 (Beckopox EP 2384W/57WA /YDFM 253 (MIX ))	50 %
4	Poliamina cykloalifatyczna (Cetepox 1588H)	Żywica 100% (YDFM 253)	100 %



Na podstawie przeprowadzonych badań zauważono, że układy na bazie wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej charakteryzują się wyższą twardością a przez to niższą elastycznością niż powłoki na bazie 100% żywicy epoksydowej Bisfenolu A. Zastosowanie dodatku żywicy 100% do żywicy wodorozcieńczalnej pozwala na zwiększenie elastyczności otrzymywanych powłok i uzyskanie właściwości pośrednich pomiędzy układem wodnym a 100%. Dzięki wynikom etapu I w dalszej części zdecydowano się do prowadzenia dalszych badań na układach zawierających żywice wodorozcieńczalną i Mix.

### Etap II: Badanie wpływu zastosowanego utwardzacza komercyjnego na właściwości otrzymanej powłoki

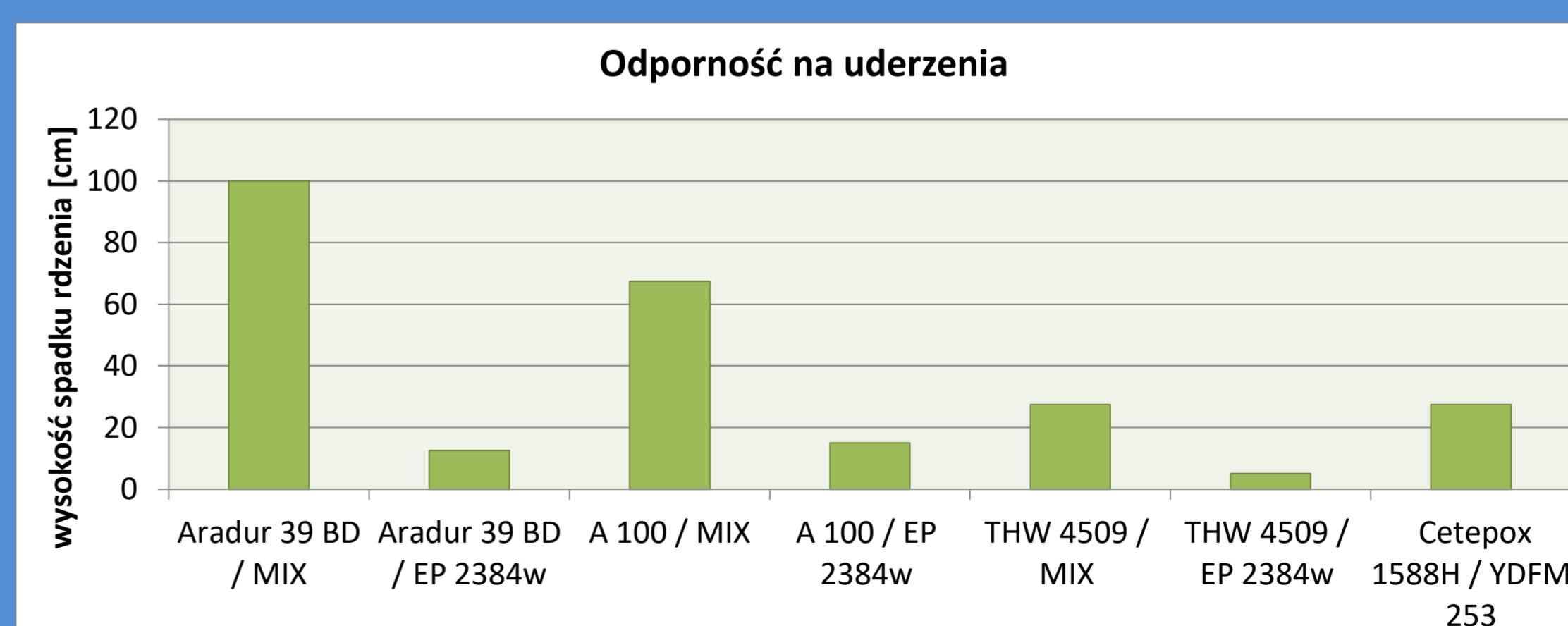
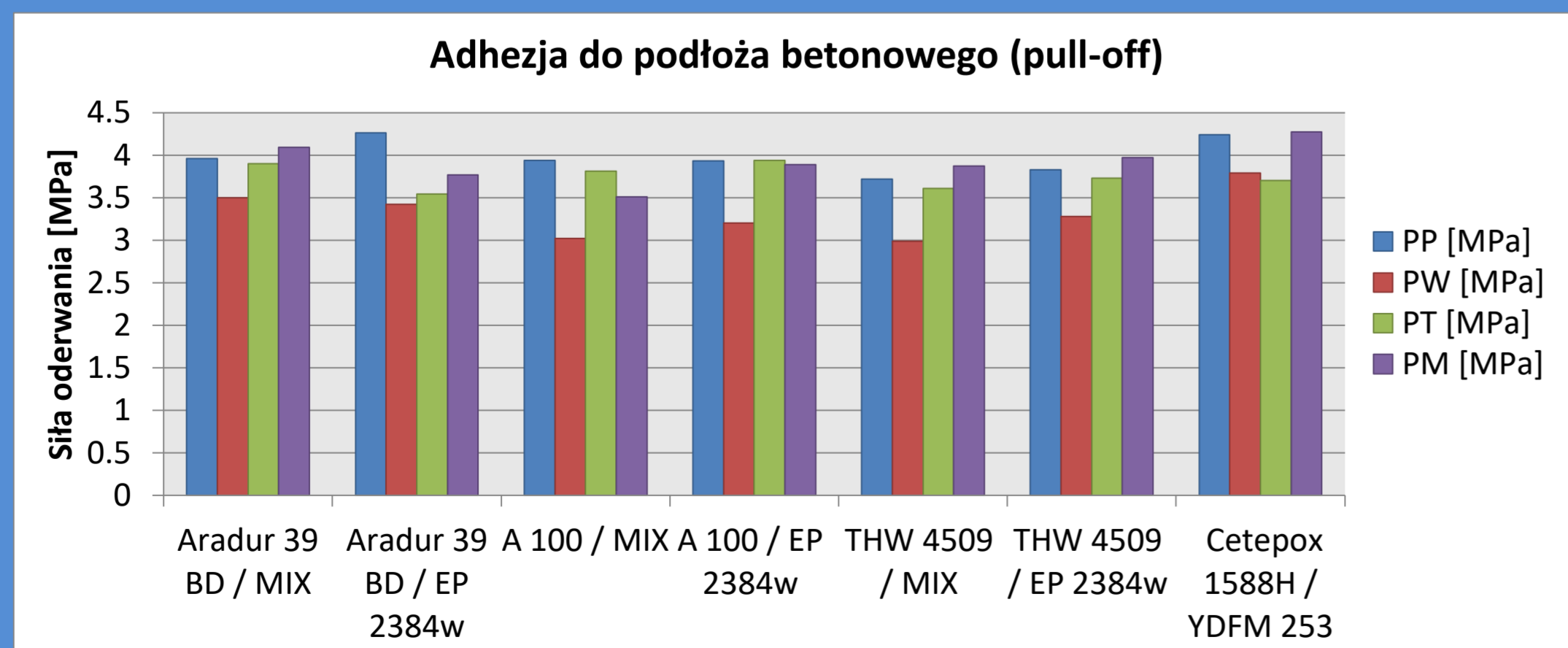
W tym etapie skupiono się na wpływie rodzaju utwardzacza na otrzymane powłoki na bazie wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej (Beckopox EP 2384W/57WA) oraz mieszaniny żywicy wodorozcieńczalnej i 100%.

Lp	Utwardzacz	ZSM	Lepkość producenta [mPa·s] (25°C)	AHEW (Amine Hydrogen Equivalent Weight)	Skład chemiczny
1	ARADUR 39 BD	53,5 %	12000 – 20000	330	Epichlorohydryna / 2-(Chlorometylo)ksiran / eter diglicydylowy 1,4-cyklohexanodimetanolu
2	ANQUAWHITE 100	57,2 %	–	350	Alkohol benzylowy / diamina polioksypropylenu
3	ANQUAMINE 728	49,0 %	9500	300	IPDA / DTA
4	BECKOCURE EH 623W/80WA	77,7 %	10000 - 17000	200	IPDA / m-XDA /
5	NX-8101	52,4 %	–	270	DMAPA / m-XDA / Fenalkaminy
6	THW 4509	58,3 %	5000 – 10000	300	TETA / DTA
7	BECKOPOX VEH 2106W/80WA	72,8 %	14000 – 25000	142	IPDA / m-XDA / Poliamina alifatyczna
8	Cetepox 1588H	100%	350	93	Stabilizowana poliamina cykloalifatyczna

Zestawienie badanych utwardzaczy



Różnica pomiędzy powłoką na bazie wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej (po prawej) a mieszaniny żywicy (po lewej)



### Wnioski

• Na podstawie badania pull-off wyznaczono adhezję powłok do podłoża betonowych w zależności od warunków kondycjonowania powłok. Zauważono, że najwyższą adhezją do suchego podłoża betonowego (PP) charakteryzuje się powłoka na bazie wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej oraz utwardzacza zawierającego epichlorohydrynę. Ponadto adhezja do podłoża betonowego wystawionego na długotrwałe działanie wody maleje (PW), natomiast w przypadku wystawienia na ujemną temperaturę powłoka zwiększyła swoją adhezję do podłoża.

• Powłoki na bazie wodorozcieńczalnych żywic epoksydowych charakteryzują się wysoką

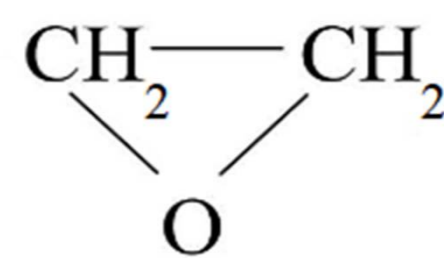
twardością a także niższą elastycznością, odpornością na uderzenia, czy wytrzymałością na ścieranie. Znacznie lepsze wyniki można otrzymać poprzez dodatek żywicy 100% do układów wodnych co pozwala na zwiększenie właściwości mechanicznych otrzymanych filmów.

• Powłoki na bazie wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej ze względu na swoje właściwości oraz niską toksyczność poprzez wykluczenie rozpuszczalników organicznych mogą znaleźć zastosowanie np. w przemyśle spożywczym



# BEZKATALITYCZNE WITRYMERY Z FAZĄ CIEKŁOKRYSTALICZNĄ

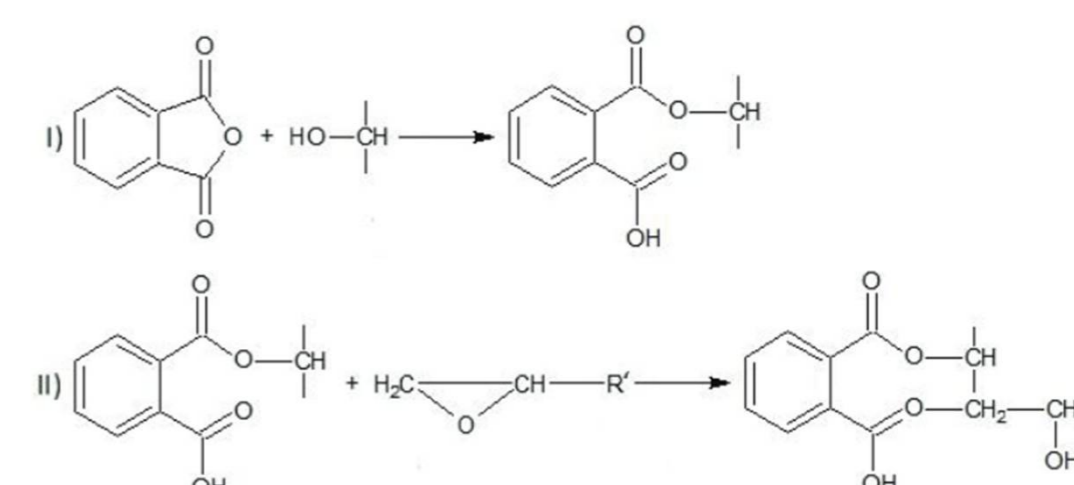
Autor: inż. Ewa Leśniak-Roman, Technologia Chemiczna  
Opiekun pracy: dr inż. Maciej Kisiel



## ŻYWICE EPOKSYDOWE

➤ To lepkie ciecze lub bardzo kruche ciała stałe, które w trakcie utwardzania, w wyniku usieciowania przekształcają się w nietopliwe oraz nierozpuszczalne tworzywa odporne mechanicznie.

➤ Oznacza się je polską nazwą handlową – Epidian.  
➤ Epidian to produkt kondensacji fenoli i epitenków



DSC jest techniką analizy termicznej wykorzystywaną do badania stabilności molekuł.

Utwardzanie żywic prowadzi się w celu otrzymania produktów o dobrej wytrzymałości i adhezji.

WITRYMERY to polimery termoutwardzalne na bazie żywicy epoksydowej.

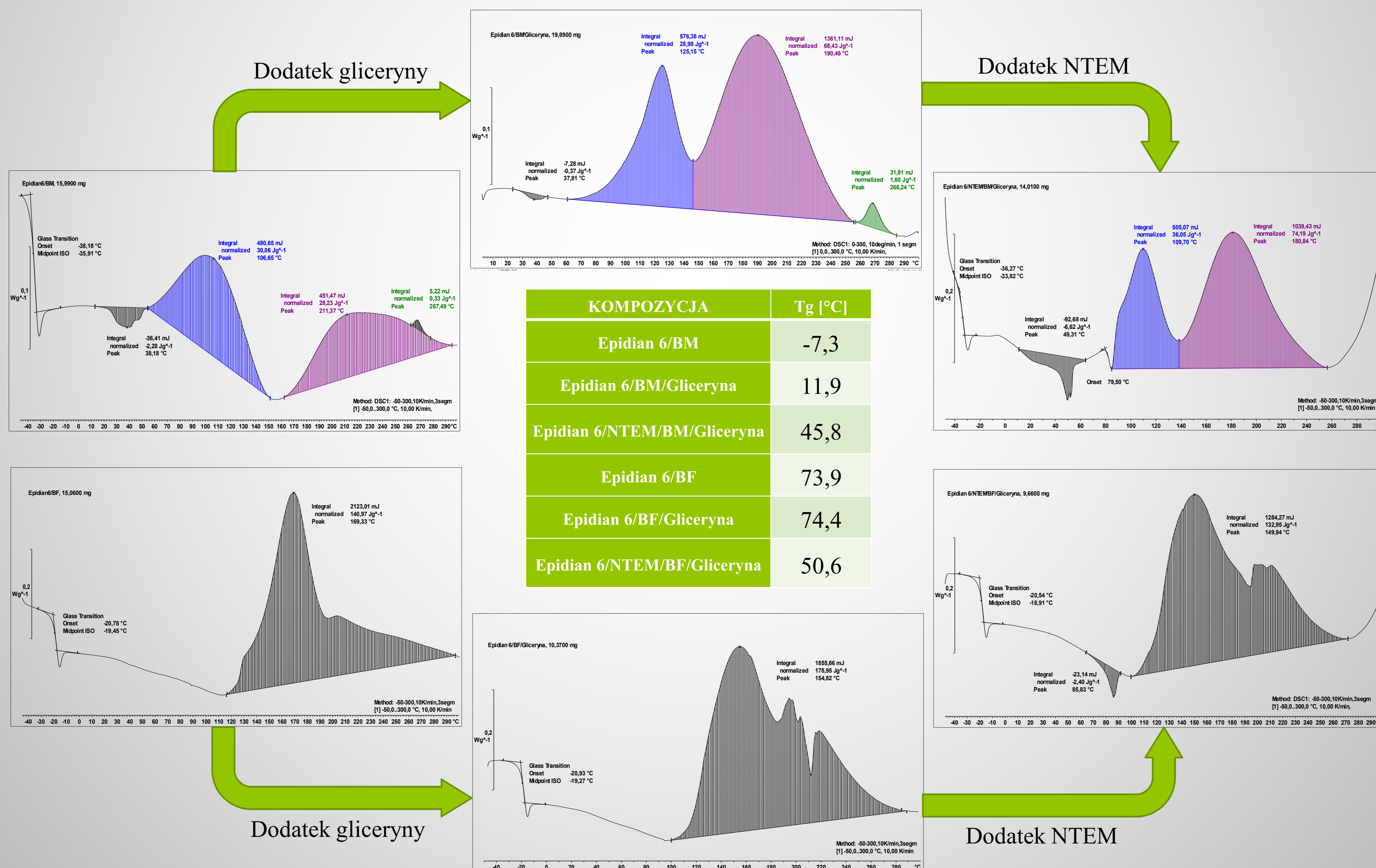
### CEL PRACY

Celem niniejszej pracy magisterskiej była synteza bezkatalitycznych układów epoksydowych będących witrymerami, a w tym badania charakterystyki procesu sieciowania układów zawierających dodatek ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej, oraz porównanie żywicy bez takiego dodatku, badania wpływu fazy ciekłokrystalicznej na właściwości produktu, oraz badania leczenia uszkodzonej powierzchni witrymeru.

### PRZEBIEG BADAŃ LABORATORYJNYCH

1. Analiza termiczna DSC czystych składników.
2. Analiza termiczna DSC kompozycji:
  - Epidian 6, BM; Epidian 6, BF; Epidian 6, BM, Gliceryna; Epidian 6, NTEM, BM, Gliceryna; Epidian 6, BF, Gliceryna; Epidian 6, NTEM, BF, Gliceryna.
3. Synteza witrymerów.
4. Badanie leczenia powierzchni witrymerów.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA – ANALIZA TERMICZNA DSC KOMPOZYCJI



## SYNTEZA ORAZ LECZENIE POWIERZCHNI WITRYMERÓW NA PRZYKŁADZIE KOMPOZYCJI Z BEZWODNIKIEM MALEINOWYM

### SYNTEZA WITRYMERÓW

### LECZENIE WITRYMERÓW



### PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. Wykonano analizę termiczną czystych składników, oraz kompozycji.
2. W oparciu o analizę DSC, scharakteryzowano kompozycje pod względem termicznym. Analiza wykazała, że dodatek gliceryny powoduje wzrost Tg, ponieważ stopień usieciowania wzrasta. Dodatek ciekłokrystalicznej żywicy NTEM powoduje wzrost Tg w przypadku mieszaniny z bezwodnikiem maleinowym, i spadek Tg w przypadku mieszaniny z bezwodnikiem ftalowym.
3. Gotowe kompozycje charakteryzują się złożonym procesem sieciowania, a dodatek każdego składnika zmienia zarówno przebieg reakcji sieciowania, jak i parametry powstałego polimeru.
4. Badania leczenia powierzchni witrymerów wykazały, że związki te w podwyższonej temperaturze są zdolne do regenerowania swoich uszkodzeń, ze względu na zachodzącą w trakcie procesu reakcję transestryfikacji. Dodatek 10% masowych NTEM ułatwia leczenie płytek.



# ZASTOSOWANIE STRUKTUR POCHODZENIA NATURALNEGO W ROLI FOTOKATALIZATORÓW POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ Z ODWRACALNĄ DEZAKTYWACJĄ

Autor: inż. Małgorzata Sroka

Promotor pracy: Prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz

Kierunek studiów: Biotechnologia,

Jednostka dyplomująca: Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny,

Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, Polska

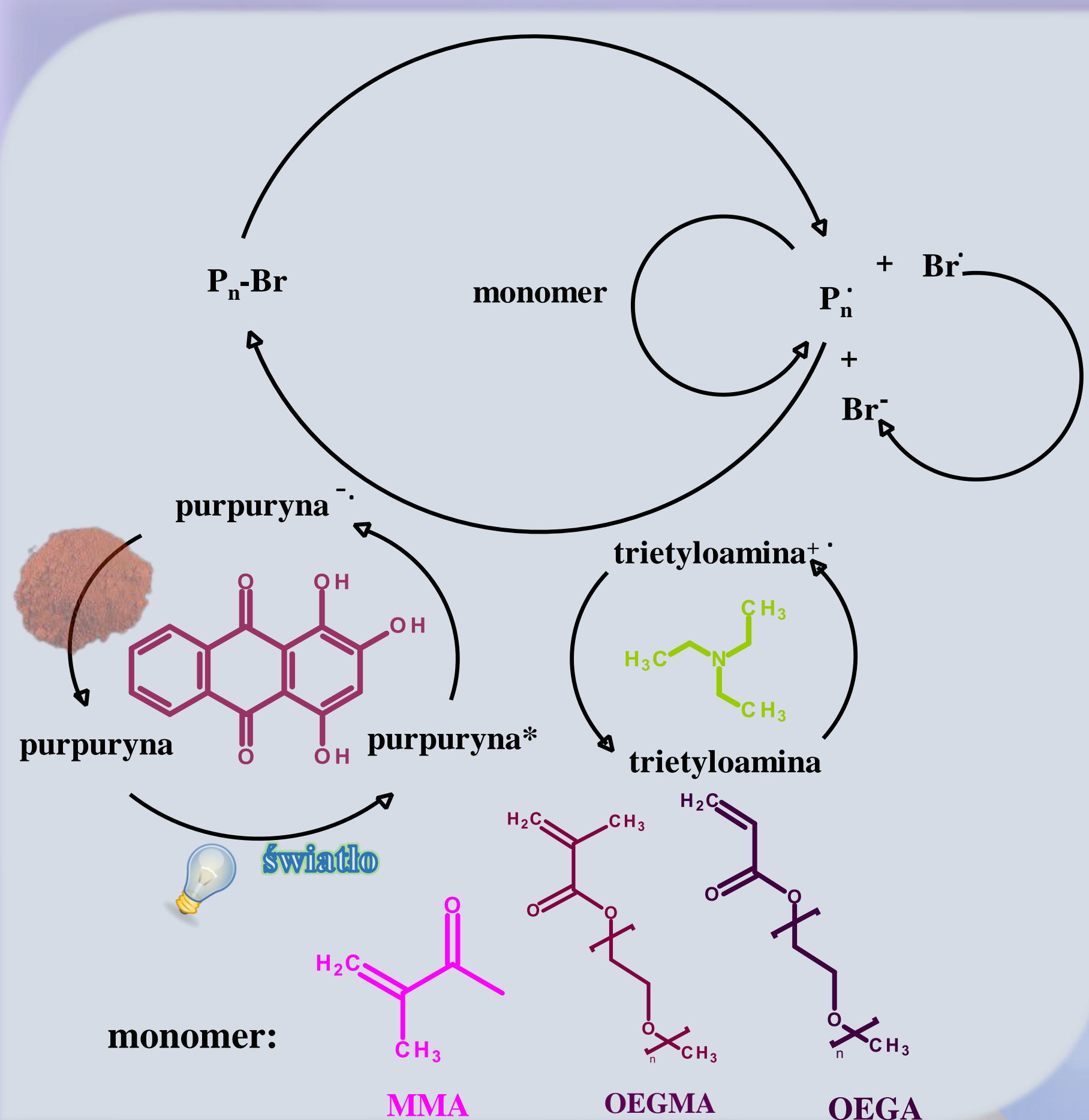
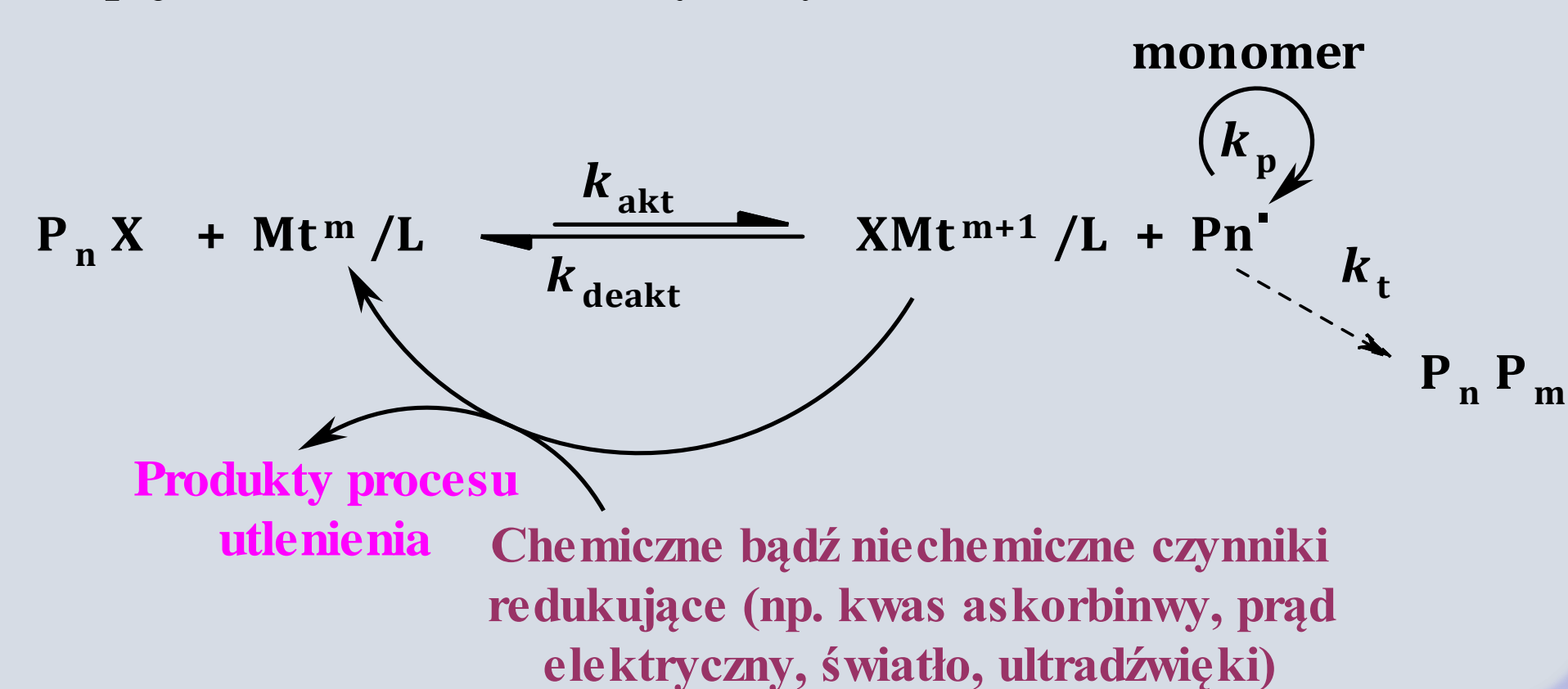


## Wprowadzenie

Polimeryzacja łańcuchowa z przeniesieniem atomu (ATRP) jest techniką umożliwiającą syntezę polimerów o precyzyjnie zdefiniowanej architekturze. Klasyczna koncepcja ATRP to proces katalityczny, w którym inicjator ( $P_nX$ ) jest aktywowany przez kompleks metalu przejściowego występujący na niższym stopniu utlenienia ( $Mt^m/L$ ). Niniejszy proces prowadzi to do utworzenia rodnika alkilowego ( $P_n\cdot$ ) oraz katalizatora w postaci utlenionej ( $XMt^{m+1}/L$ ). Rodek alkilowy może propagować tworząc łańcuchy polimerowe. W ostatnich latach nastąpił dynamiczny rozwój metod, w których znacznie obniża się stężenie kompleksu katalitycznego. Osiągnięto to stosując dodatkowy cykl redoks (Schemat 1). Na szczególną uwagę zasługuje koncepcja, w której wyeliminowano kompleks metalu przejściowego z układu reakcyjnego – metal-free ATRP (Schemat 2).

Schemat 1. Mechanizm ATRP ze zredukowanym stężeniem katalizatora. Objaśnienie oznaczeń:  $P_nP_m$  – zakończony łańcuch polimerowy,  $k_{akt}$  – stała aktywacji,  $k_{deakt}$  – stała dezaktywacji,  $k_t$  – stała terminacji,  $k_p$  – stała propagacji.

Koncepcja ATRP ze zredukowanym stężeniem katalizatora

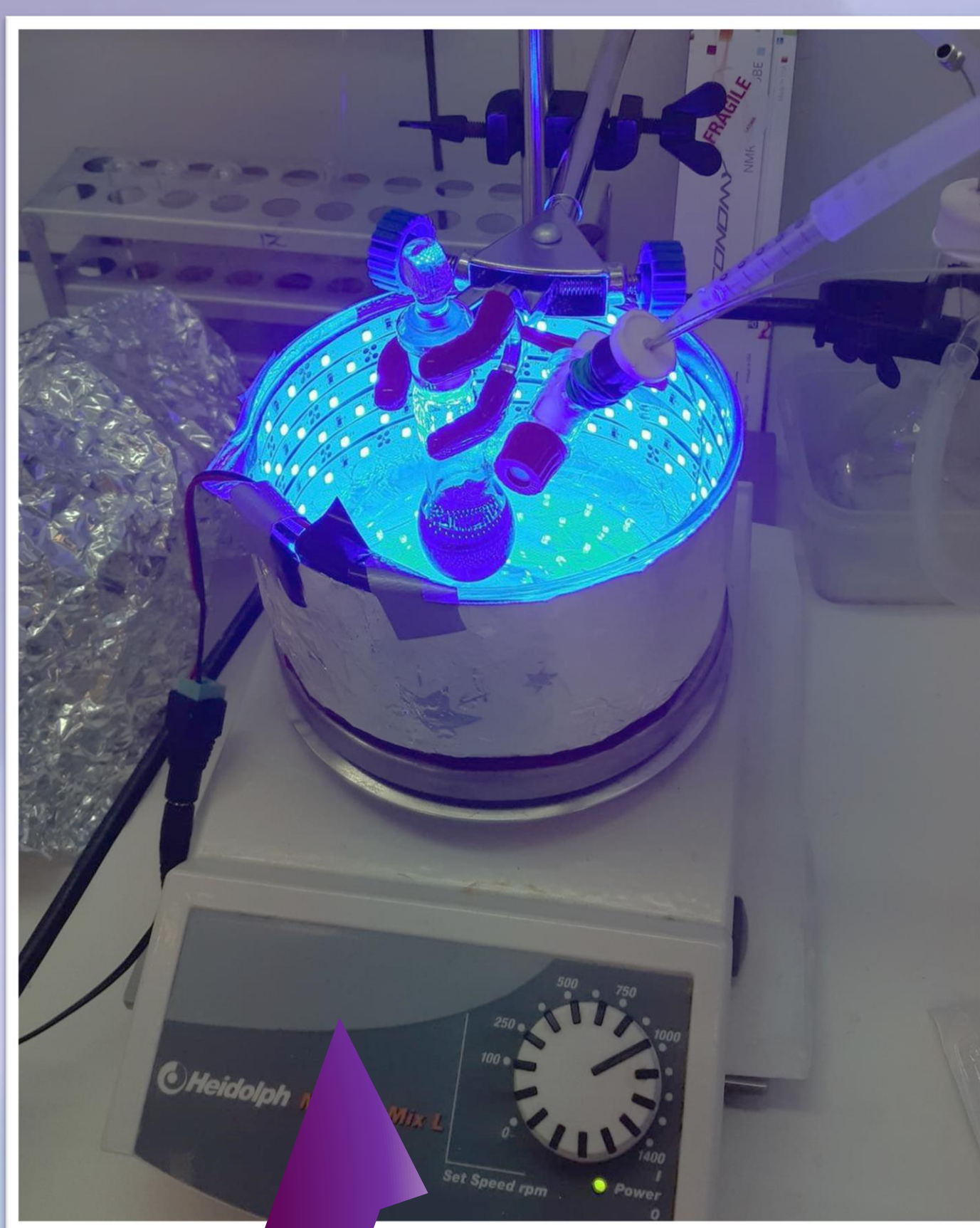


Schemat 2. Koncepcja metal-free ATRP - mechanizm reduktywnego wygaszania na przykładzie purpuryny w roli fotokatalizatora z zastosowanym czynnikiem redukującym oraz z wykorzystanymi monomerami

Tabela 1. Wyniki syntez poli(met)akrylanów prowadzonych techniką metal-free ATRP

Lp.	Monomer	DP <sub>zat</sub>	Inicjator	Konwersja monomeru [%]	t [h]	k <sub>p</sub> <sup>app</sup> [h <sup>-1</sup> ]	M <sub>n,teor</sub> [x10 <sup>-3</sup> ]	M <sub>n,GPC</sub> [x10 <sup>-3</sup> ]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	I <sub>eff</sub> [%]
1.	MMA	300	BPN	20,67	28,25	0,008	6,45	24,82	2,24	26,0
2.	OEGMA <sub>500</sub>	150	EBPA	29,07	23,75	0,017	42,05	33,77	1,77	124,0
3.	OEGA <sub>480</sub>	150	OH-EBIB	28,90	21,33	0,014	21,01	17,19	1,44	122,0

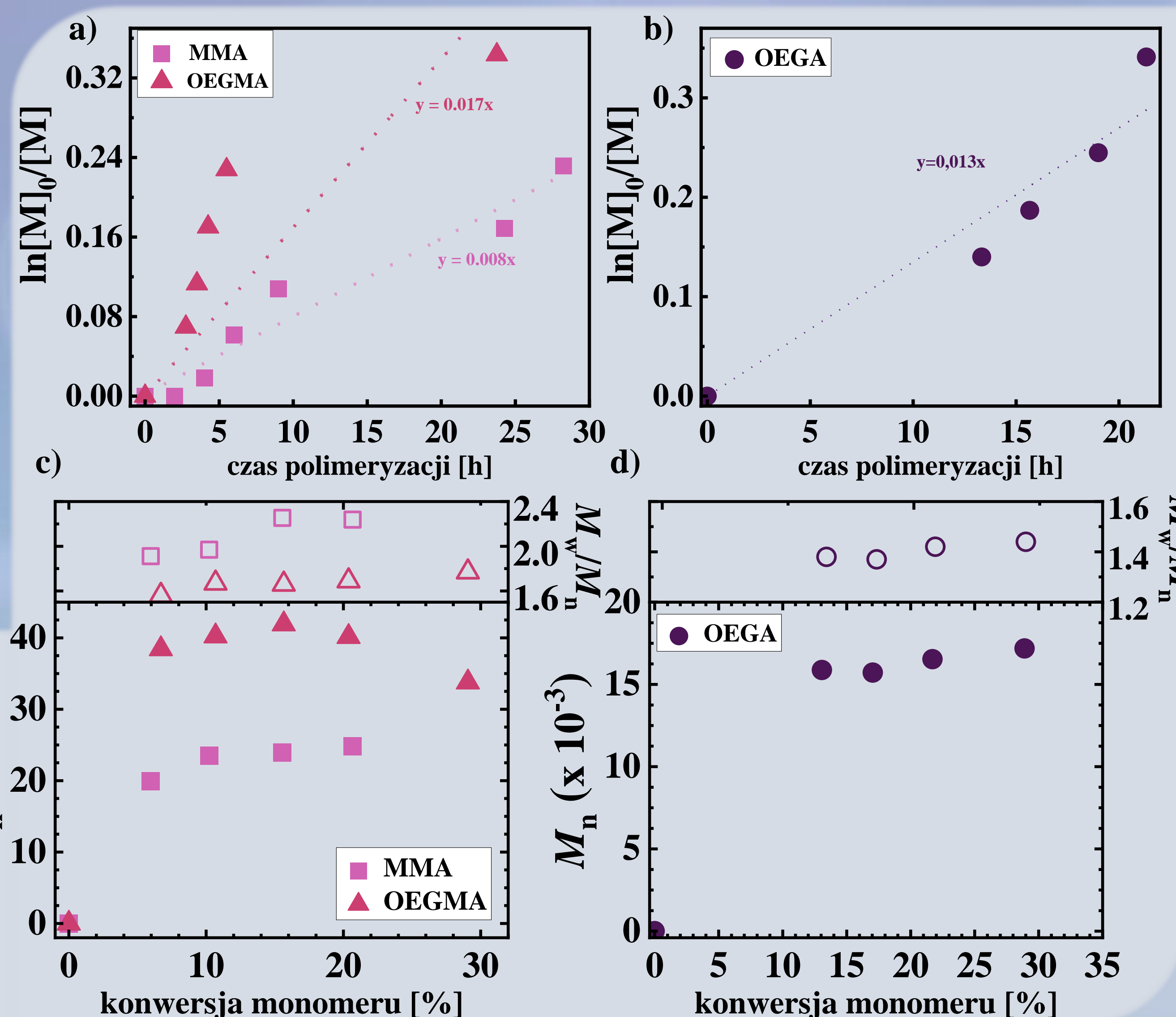
Wyjaśnienie skrótów: DP<sub>zat</sub> – założony stopień polimeryzacji; k<sub>p</sub><sup>app</sup> – pozorna stała szybkości propagacji; M<sub>n,teor</sub> – teoretyczna liczbowa średnia masa cząsteczkowa; M<sub>n,GPC</sub> – rzeczywista liczbowa średnia masa cząsteczkowa wyznaczona za pomocą analizy GPC (chromatografia żelowa); M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> – rozrzut mas cząsteczkowych; I<sub>eff</sub> – wydajność inicjowania.



Rys.1. Stanowisko reakcyjne do syntezy polimerów techniką metal-free ATRP

## Wyniki i dyskusja

Techniką zastosowaną w niniejszej pracy jest koncepcja metal-free ATRP, w której całkowicie wyeliminowano kompleks metalu przejściowego z układu reakcyjnego. Rolę katalizatora w tym przypadku pełnią substancje światłoczułe, natomiast czynnikiem redukującym jest światło. Wykorzystana w pracy purpuryna jako fotokatalizator działa zgodnie z koncepcją reduktywnego wygaszania (Schemat 2). W niniejszej pracy przeprowadzono 3 syntezy mające na celu zbadanie wpływu monomeru na polimeryzację prowadzoną techniką metal-free ATRP. Początkowo przeprowadzono syntezy w środowisku organicznym, które stanowił *N,N*-dimetyloformamid (DMF) – polimeryzowano metakrylan metylu (MMA) oraz metakrylan eteru metylowego glikolu polietylenowego (OEGMA). Przeprowadzono również polimeryzację w środowisku wodno-alkoholowym akrylanu eteru metylowego glikolu polietylenowego (OEGA).



Rys. 2. Wykresy zależności  $\ln[M]_0/[M]$  w funkcji czasu trwania polimeryzacji prowadzonej w a) DMF oraz w b) układzie wodno-etanolowym; Wykres zależności masy cząsteczkowej oraz rozrzutu mas cząsteczkowych uzyskanych polimerów od konwersji monomeru dla syntez w c) DMF i w d) środowisku wodno-etanolowym.

## Podsumowanie

- Przeprowadzono 3 syntezy polimerów liniowych techniką metal-free ATRP z wykorzystaniem dwuskładnikowego układu fotokatalitycznego.
- W środowisku organicznym uzyskano PMMA oraz POEGMA. Uzyskane materiały polimerowe charakteryzowały się szerokimi rozrzutami mas cząsteczkowych. W przypadku POEGMA zaobserwowano również malejący trend mas cząsteczkowych wraz ze wzrostem konwersji monomeru.
- Przeprowadzono również syntezę polimeru OEGA w środowisku wodno-alkoholowym. Produkt charakteryzował się węższym rozrzutem mas cząsteczkowych oraz wzrastającymi masami cząsteczkowymi wraz z konwersją monomeru, co sugeruje kontrolowany przebieg polimeryzacji.
- Wykorzystana w roli fotokatalizatora purpuryna jest szeroko dostępnym w przyrodzie substratem, nietoksycznym i biokompatybilnym. Zatem zastosowanie proponowanej koncepcji jest rozwiązaniem zarówno ekonomicznym, jak i ekologicznym.

## Podziękowania

Praca dyplomowa finansowana w ramach projektu pt. „SI-ATRP w syntezie funkcjonalnych szczotek polimerowych szczepionych z powierzchni płaskich” finansowanego przez Ministra Nauki i Edukacji w ramach programu „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje” (nr umowy: SKN/SP/496557/2021) oraz przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu SONATA BIS 10 (nr umowy: UMO-2020/38/E/ST4/00046).



# Zjawisko samodysproporcjonowania enancjomerów *p*-tolilosulfotlenku metylu

Patrycja Sroka

Opiekunowie naukowci: dr inż. Renata Muca, dr inż. Maksymilian Olbrycht, prof. dr hab. inż. Dorota Antos

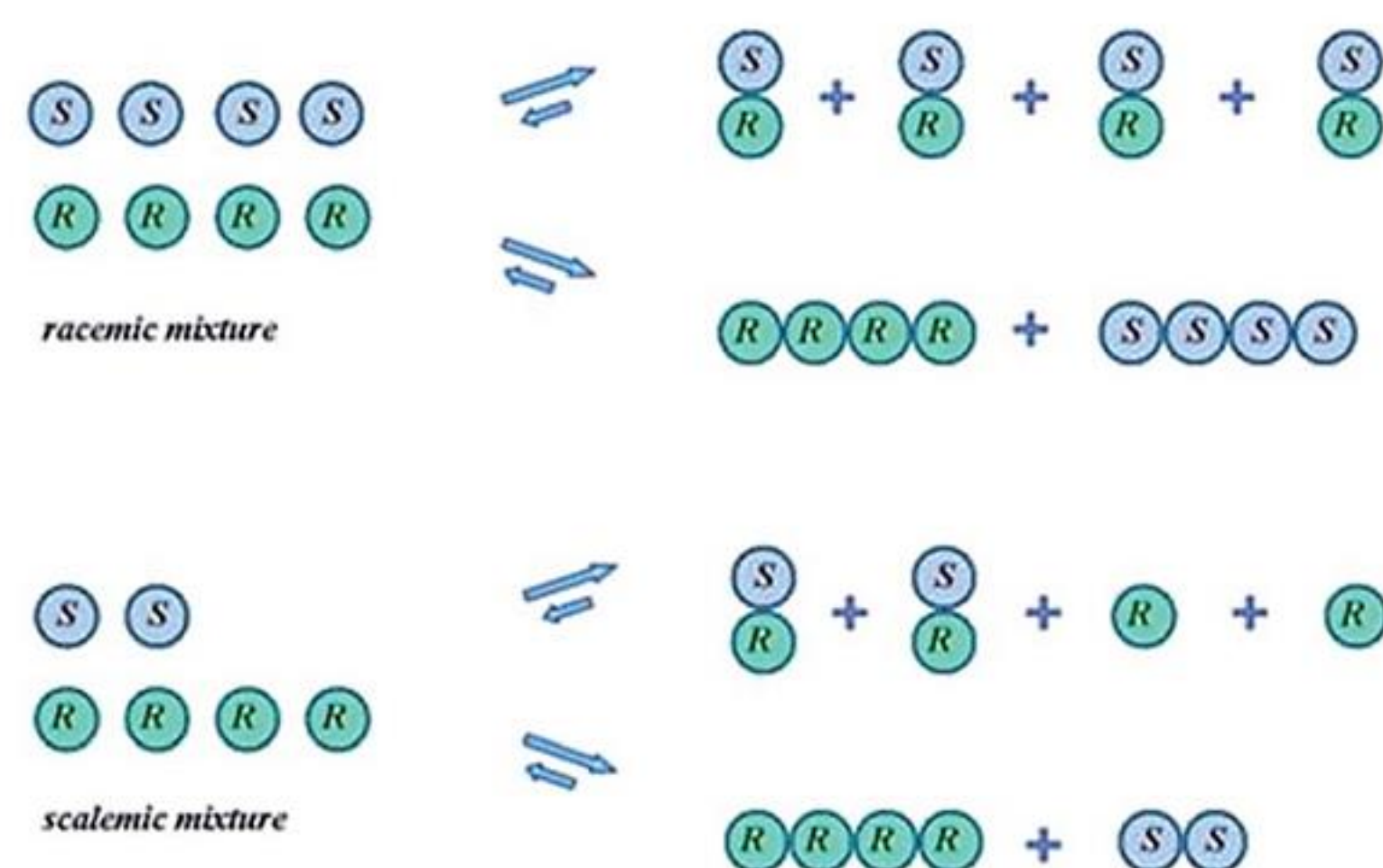
Kierunek studiów: technologia chemiczna

## Wstęp

Enancjomery danego związku charakteryzują się takimi samymi właściwościami fizykochemicznymi w procesach prowadzonych w warunkach achiralnych i w bardzo niewielu przypadkach możliwe jest rozdzielanie ich mieszanin ww. metodami. Jednym z takich przypadków jest zjawisko określane jako samodysproporcjonowanie enancjomerów (ang. self-disproportionation of enantiomers, SDE), a jego występowanie zostało wykazane dla wielu grup związków m.in.: sulfotlenków, pochodne trifluorometylowe, alkohole, amidy, estry i wiele innych. Interakcje pomiędzy cząsteczkami enancjomerów niektórych związków chemicznych prowadzą do utworzenia homo i hetero-chiralnych asocjatyw, wykazujących odmienne właściwości w procesie adsorpcji. Dokładny mechanizm zachodzenia tego zjawiska oraz jego opis ilościowy nie został do tej pory wyjaśniony. W niniejszej pracy zostanie przedstawiony dobór optymalnych warunków chromatograficznych do identyfikacji i opisu zjawiska SDE *p*-tolilosulfotlenku metylu jako związku modelowego. Związek ten znajduje szerokie zastosowanie w syntezie organicznej m.in. w syntezie pochodnych D-erytrozy i  $\beta$ -ketosulfotlenków.

## Mechanizm SDE

Równowaga dynamiczna procesu tworzenia się asocjatyw, odpowiedzialnego za zjawisko samodysproporcjonowania, może być zilustrowana poniższym schematem:



W przypadku mieszaniny nieracemicznej, różnice pomiędzy enancjomerami wystąpią niezależnie od energii asocjatyw wyższego rzędu, ze względu na różną zawartość form S i R związku. Najbardziej znaczącą populację stanowią z reguły monomery oraz homo- i heterochiralne asocjaty wyższego rzędu. Różnice we właściwościach, w tym adsorpcyjne powstałych struktur są przyczyną występowania dysproporcji.

## Dane doświadczalne

### Kolumny:

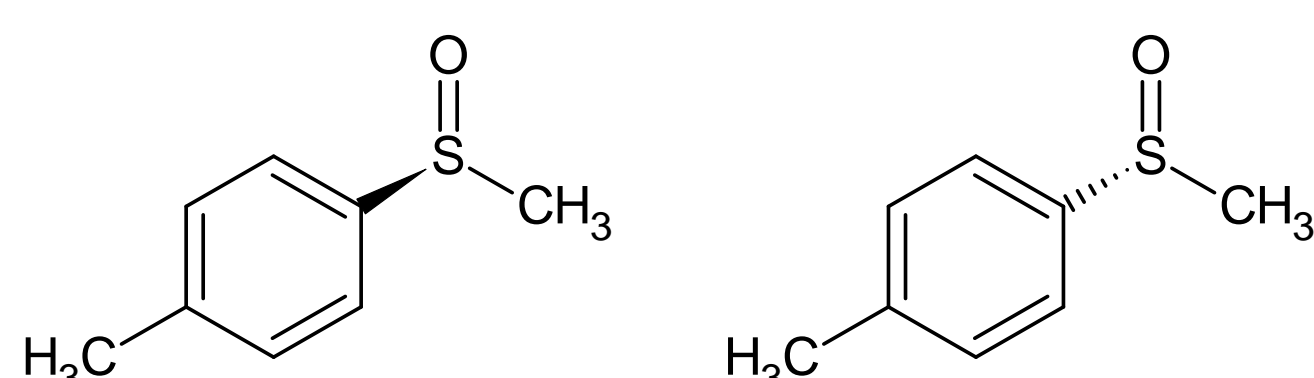
#### ➤ Preparatyka:

LICHROSPHER® Si 60, 250 x 4mm, 5  $\mu$ m.

#### ➤ Analiza:

CHIRAL-MIC, 250 x 4.6 mm, 5  $\mu$ m.

#### Związek modelowy:



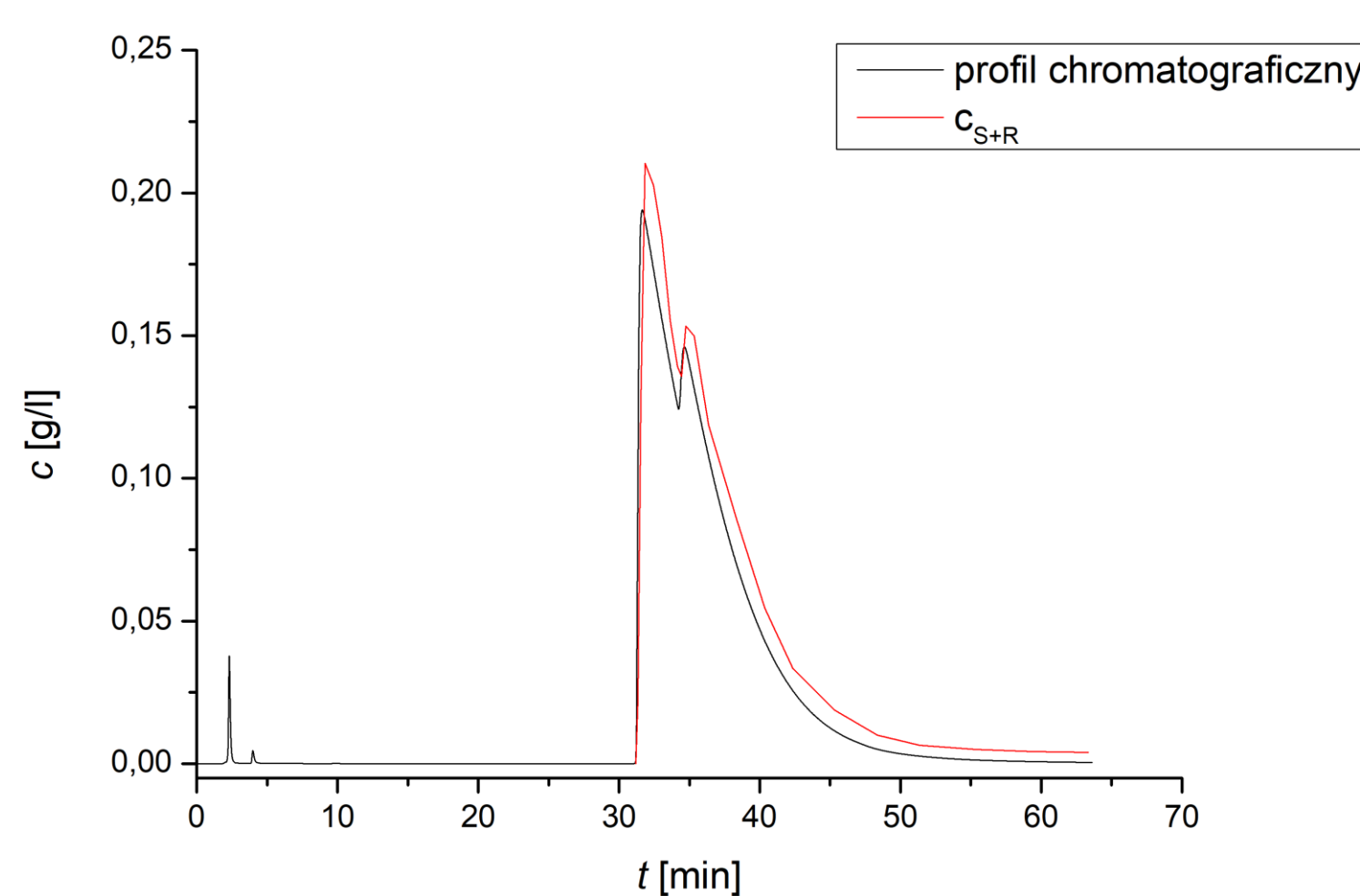
Struktury enancjomerów (od lewej): (S)-(-)-*p*-tolilosulfotlenku metylu i (R)-(+)-*p*-tolilosulfotlenku metylu

## Wyniki i Dyskusja

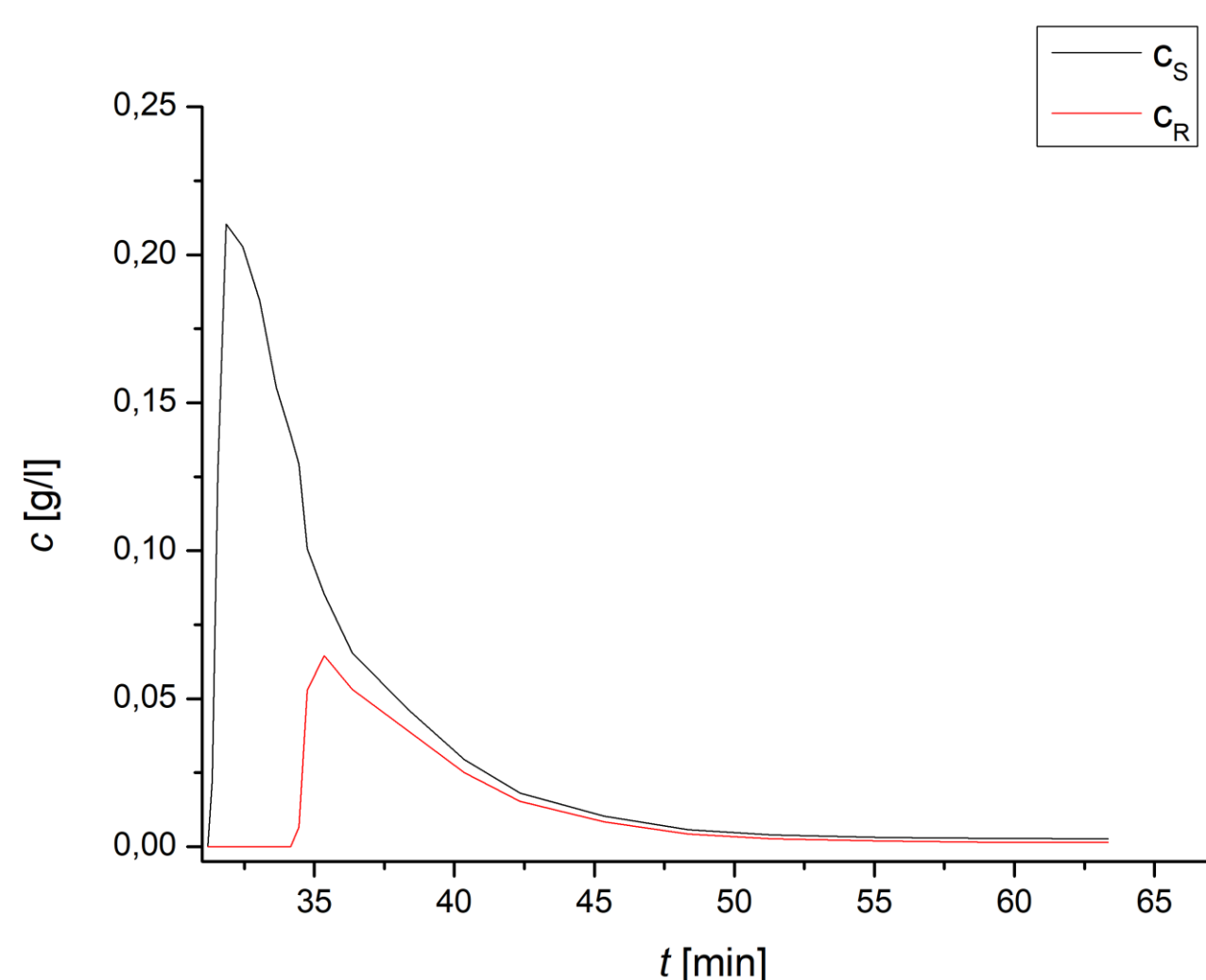
### Chromatografia achiralna

Rozdzielanie enancjomerów *p*-tolilosulfotlenku metylu na kolumnie z żelom krzemionkowym.

Warunki analizy: LICHROSPHER® Si 60, eluent: MTBE/*i*-PrOH (97/3 v/v),  $Q = 1,5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $\lambda = 280 \text{ nm}$ ,  $V_{inj} = 60 \mu\text{L}$



Profil chromatograficzny wykreślony kolorem czarnym, otrzymano w wyniku przeliczenia absorbancji na stężenie, z odpowiedniej zależności. Profil wykreślony kolorem czerwonym, otrzymano w wyniku obliczenia stężenia na podstawie pola pod pikami dla każdej zebranej frakcji. Kształt obu profili jest bardzo zbliżony. Profil elucji otrzymany w wyniku frakcjonowania ( $c_{S+R}$ ) cechuje się nieco wyższymi wartościami stężenia

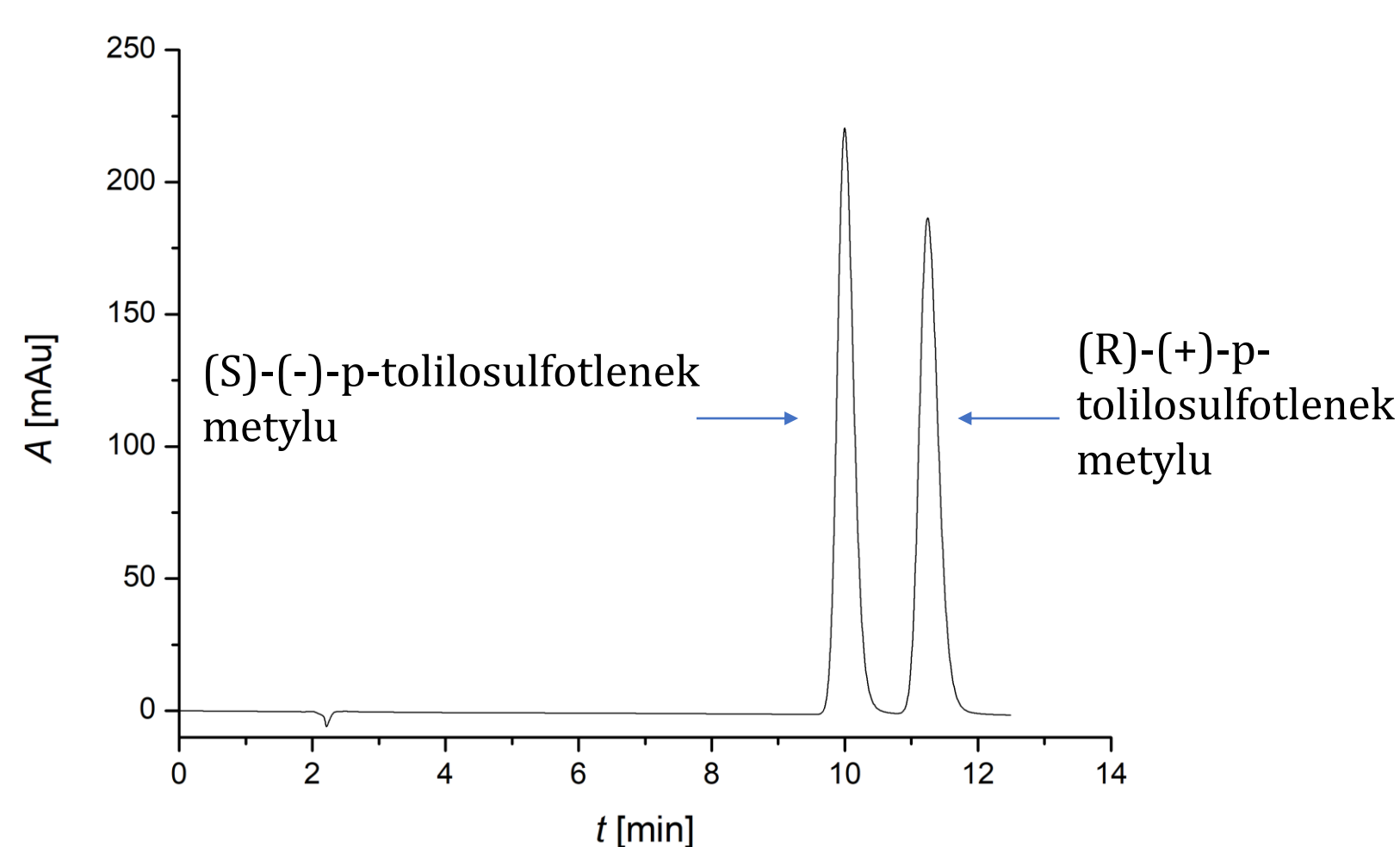


Profile stężenia wyznaczono także osobno dla enancjomeru S i R. Na rysunku widoczne jest, że fronty profili elucji są od siebie oddalone o około 3,25 minuty. Przez ten czas możliwe jest zebranie stosunkowo dużej ilości czystego składnika kluczowego.

### Chromatografia chiralna

Rozdzielanie enancjomerów *p*-tolilosulfotlenku metylu na kolumnie chiralnej.

Warunki analizy: CHIRAL-MIC, luent: MTBE/*i*-PrOH (85/15 v/v); przepływ:  $Q = 1,5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $\lambda = 244 \text{ nm}$ ,  $V_{inj} = 15 \mu\text{L}$



Dobrano warunki rozdzielania enancjomerów *p*-tolilosulfotlenku metylu za pomocą chromatografii chiralnej. Proces ten może stanowić drugi etap, następujący po etapie chromatografii achiralnej, rozdzielania enancjomerów.

## Efektywność rozdzielania *p*-tolilosulfotlenku metylu na dwie frakcje

Chromatografia achiralna			
Eluent	2-metoksy-2-metylopropan/ propan-2-ol (97/3 (v/v))	Udział enancjomeru [%]	
		Wyjściowy	S
Frakcja 1	R	25,00	
	S	100,00	
Frakcja 2	R	0,00	
	S	57,47	
Odzysk <i>S</i> - <i>p</i> -tolilosulfotlenku metylu (enancjomeru docelowego) [%]		39,62	
Chromatografia chiralna			
Eluent	2-metoksy-2-metylopropan/ propan-2-ol (85/15 (v/v))	Udział enancjomeru [%]	
		Wyjściowy	S
Frakcja 1	R	50,00	
	S	100,00	
Odzysk <i>S</i> - <i>p</i> -tolilosulfotlenku metylu (enancjomeru docelowego) [%]		100	

## Podsumowanie

- Dobrano optymalny skład eluentu w procesie rozdzielania mieszanin nieracemicznych *p*-tolilosulfotlenku metylu w warunkach achiralnych. Stwierdzono występowanie zjawiska SDE *p*-tolilosulfotlenku metylu. Rozdzielanie chromatograficzne przeprowadzono z uzyskaniem dwóch frakcji – jednej wzbogaconej a drugiej zubożonej enancjomerycznie.
- Występowanie SDE daje możliwość rozdzielania enancjomerów w warunkach achiralnych, z uzyskaniem jednej frakcji, w której otrzymuje się czysty *S*-(-)-*p*-tolilosulfotlenek metylu. W wyniku prowadzonego procesu, osiąga się odzysk tego docelowego składnika równy 29,24%.
- Dobrano i zoptymalizowano warunki chiralnego rozdzielania enancjomerów *p*-tolilosulfotlenku metylu, co wykorzystano do analityki zebranych frakcji eluatu oraz mogą one posłużyć do prowadzenia procesu chromatografii chiralnej prowadzonej jako drugi etap rozdzielania enancjomerów.
- Proces rozdzielania achiralnego może być połączony w hybrydę z chromatografią chiralną i rozszerzony do chromatografii ciągłej.
- Proces rozdzielania w warunkach achiralnych, prowadzony był z zastosowaniem kolumny z żelom krzemionkowym. Wykorzystanie tej metody jako pierwszego etapu rozdzielania enancjomerów, zaś chromatografii chiralnej jako drugiego, pozwoliłoby znacznie ograniczyć koszty procesu separacji.

## Literatura

- V. A. Soloshonok, Remarkable Amplification of the Self-Disproportionation of Enantiomers on Achiral-Phase Chromatography Columns, *Angewandte Chemie*, 118 (2006) 780–783,
- Differentiation of Enantiomers II. Topics in Current Chemistry. Editor Volker Schurig, Springer 2013.
- J. Han, O. Kitagawa, A. Wzorek, K.D. Klika, V. A. Soloshonok, *Chem. Sci.*, 9 (2018) 1718–1739
- J. Han, A. Wzorek, V. A. Soloshonok, K.D. Klika, *Electrophoresis* 40 (2019), 1869–1880.
- J. Han, O. Kitagawa, A. Wzorek, K. D. Klika, V. A. Soloshonok, *The self-disproportionation of enantiomers (SDE): a menace or an opportunity?* w: Chemical Science, 2018, 9, 1718.
- A. Wzorek, A. Sato, J. Drabowicz, V. A. Soloshonok, *Self-disproportionation of enantiomers via achiral gravity-driven column chromatography: A case study of *N*-acyl- $\alpha$ -phenylethylamines* w: Journal of Chromatography A, 2016, 1467, s. 270-278.





# SYNTEZA POLIMERÓW OPARTYCH NA CIEKŁOKRYSTALICZNEJ MATRYCY

## WPROWADZENIE

### Żywice epoksydowe

- ✓ Odporne na chemikalia
- ✓ Odporne na korozję
- ✓ Brak przewodności elektrycznej
- ✓ Wysoka adhezja do różnych powierzchni
- ✓ Po utwardzeniu kruche i sztywne

### Ciekłe kryształy

- ✓ Faza pośrednia między stanem stałym a stanem ciekłym
- ✓ Łączą właściwości stanu stałego (dalekozasięgowe uporządkowanie cząsteczkowe) i właściwości stanu ciekłego (ruchliwość i płynność cząstek)

### Ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe

- ✓ W porównaniu z komercyjnymi żywicami mogą charakteryzować się m.in.:
  - mniejszą lepkością
  - mniejszą kruchością
  - lepszym przewodnictwem cieplnym
- ✓ Łączą właściwości ciekłych kryształów oraz termoutwardzalnych żywic epoksydowych

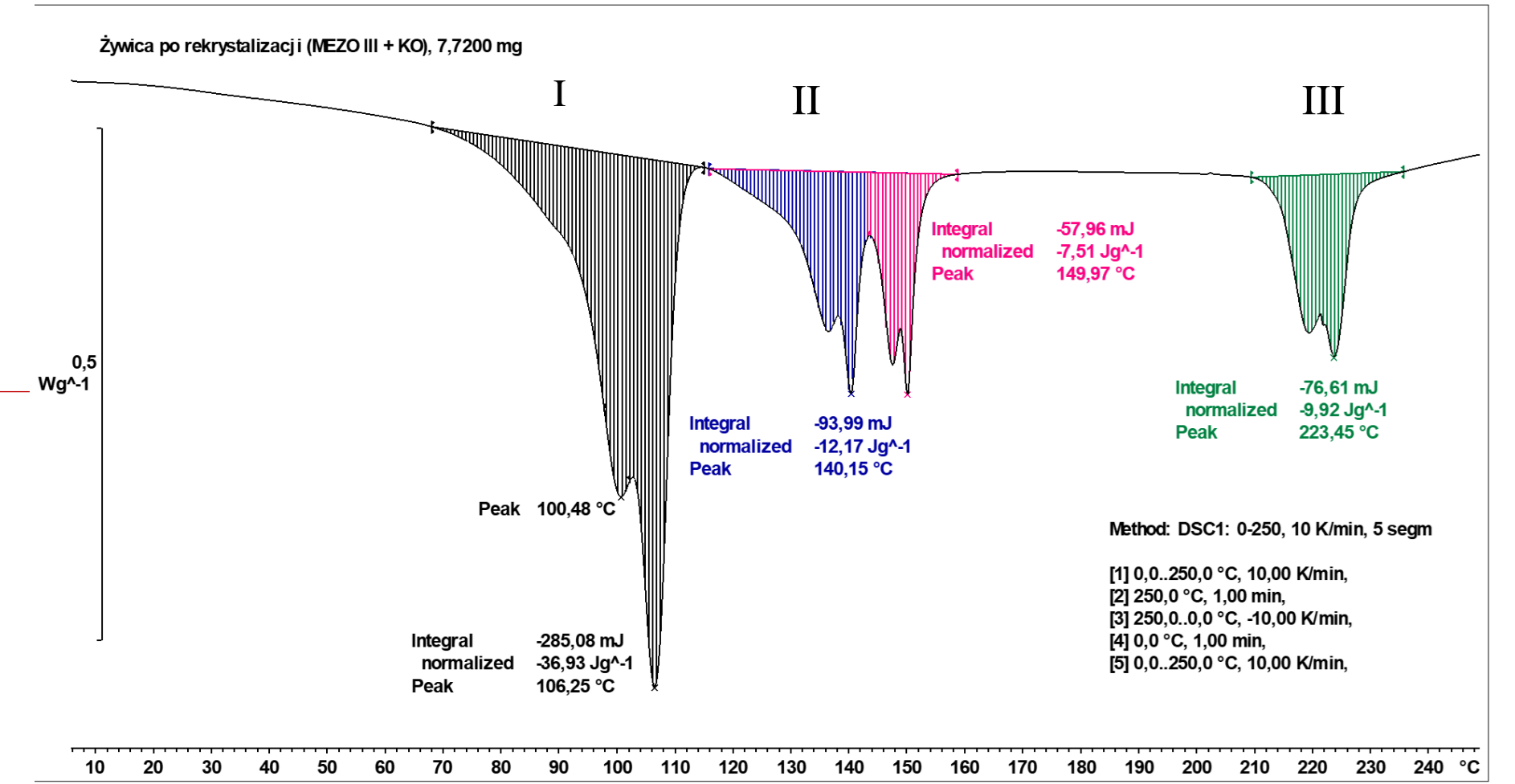
## CEL PRACY

Celem pracy była synteza nowej ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej oraz wykonanie jej charakterystyki za pomocą metod mikroskopii optycznej w świetle spolaryzowanym i skaningowej kalorymetrii różnicowej. Dodatkowo przygotowano kompozycje ze środkami utwardzającymi będącymi swoimi izomerami, które następnie poddano utwardzaniu oraz posługując się metodą DSC określono właściwości termiczne uzyskanych polimerów.

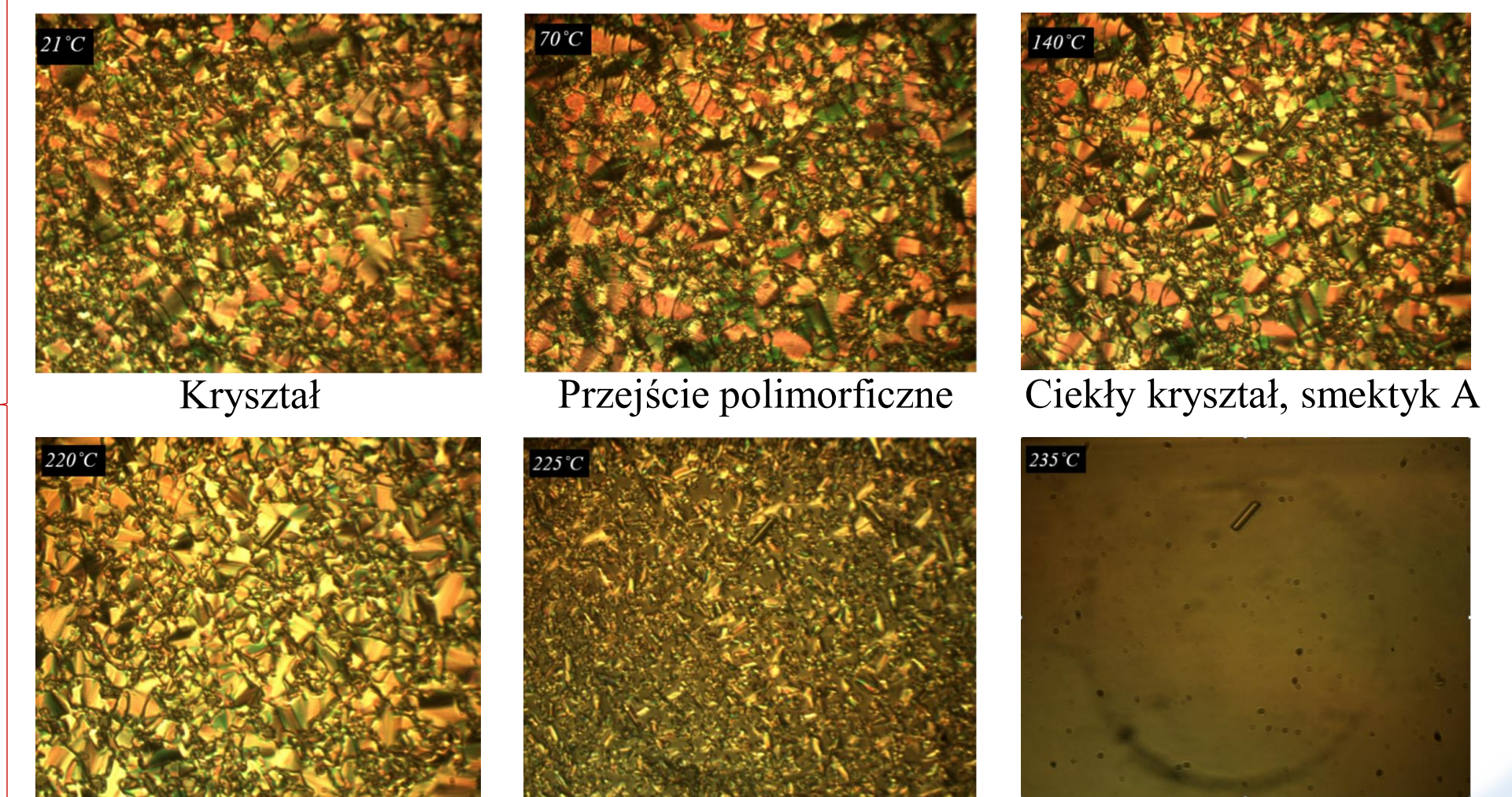
### Przebieg badań:

- Żywica 4ANTEM: 4ANTEM/3,3'-DDM i 4ANTEM/4,4'-DDM
- ✓ <sup>1</sup>H-NMR
  - ✓ DSC
  - ✓ Mikroskopia polaryzacyjna
  - ✓ DSC:
    - ogrzewanie z szybkością 2, 5, 10 i 20 K/min
    - ogrzewanie w warunkach izotermicznych

## Wyniki: ✓ Analiza DSC i obserwacje mikroskopowe 4ANTEM:

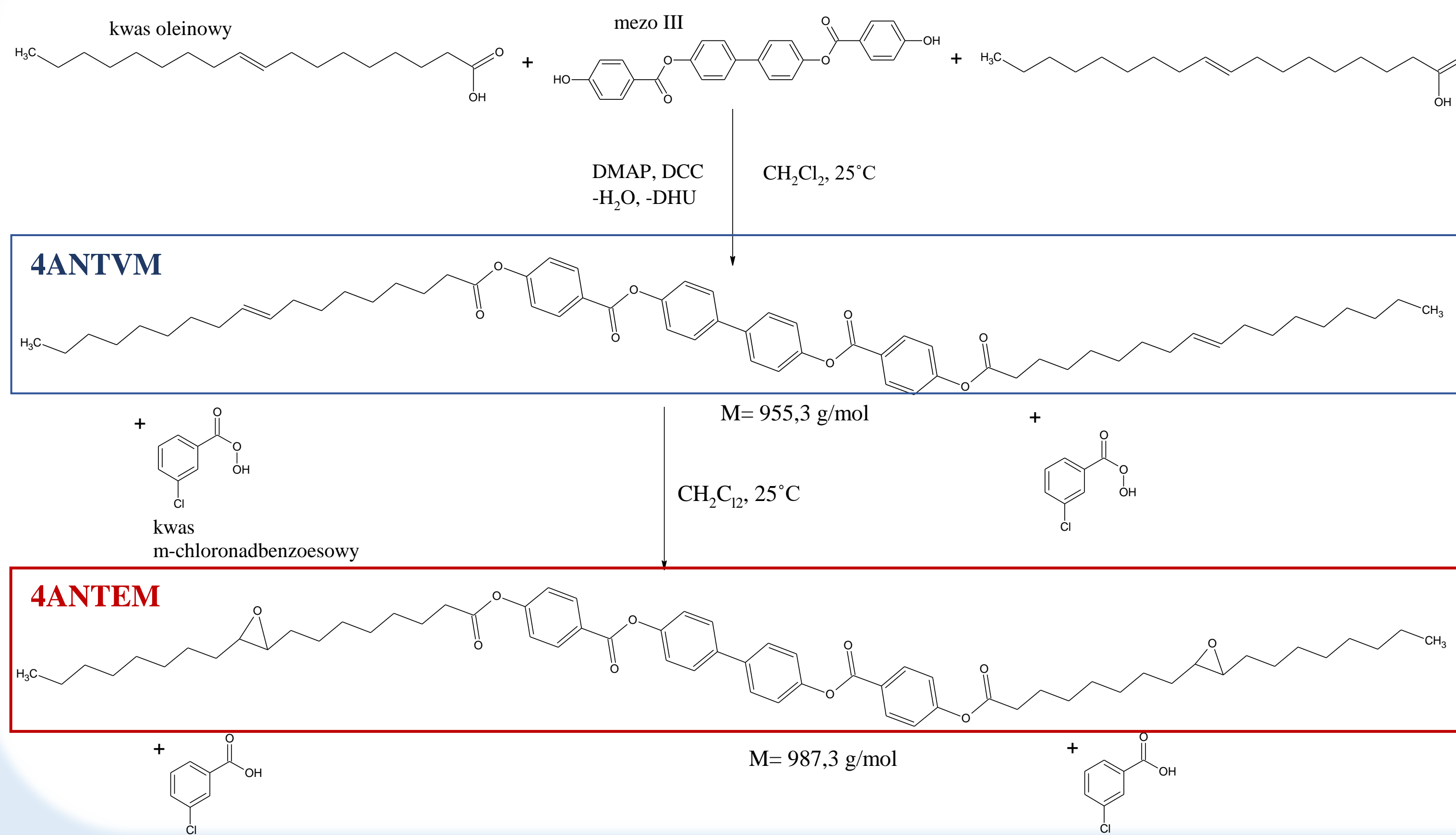


I – przejście polimorficzne: 70 – 115°C, II – przemiana w stan ciekłokrystaliczny: 115 – 160°C, III – przemiana w stan izotropowy: 210 – 235°C



### Część doświadczalna:

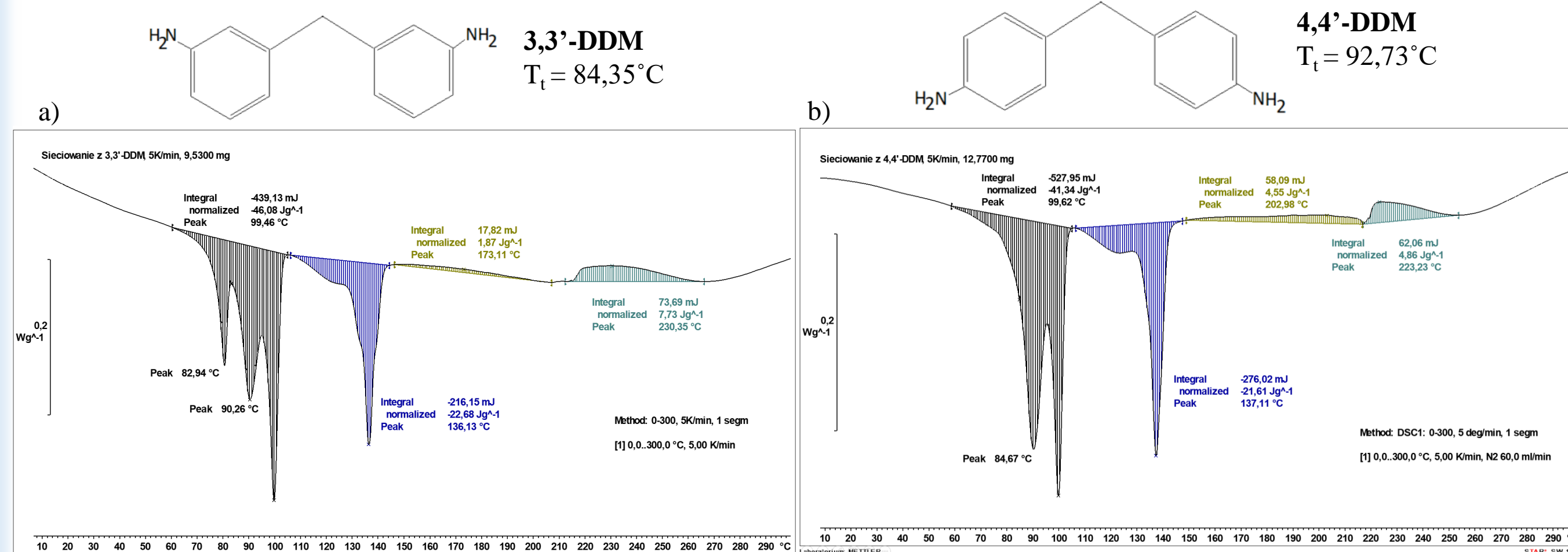
## SYNTEZA CIEKŁOKRYSTALICZNEJ ŻYWICY EPOKSYDOWEJ 4ANTEM



### WYNIKI cd.:

## KOMPOZYCJE 4ANTEM/3,3'-DDM I 4ANTEM/4,4'-DDM

### ✓ Analiza DSC dla różnych szybkości ogrzewania:



Termogramy DSC dla szybkości ogrzewania 5 K/min dla: a) 4ANTEM/3,3'-DDM i b) 4ANTEM/4,4'-DDM.

Kompozycja	Szybkość ogrzewania, [K/min]	Temperatura zeszklenia T <sub>g</sub> , [°C]			Sieciovanie	
		T <sub>g1</sub>	T <sub>g2</sub>	ΔT <sub>g</sub>	Temperatura, [°C]	ΔH, [J/g]
4ANTEM/3,3'-DDM	2	20,36	23,24	2,88	160 - 300	12,18
	5	30,41	32,88	2,47	150 - 270	9,62
	10	29,90	31,16	1,26	145 - 285	15,04
	20	5,54	19,07	13,53	150 - 300	16,28
4ANTEM/4,4'-DDM	2	30,72	34,89	4,17	150 - 300	25,06
	5	19,71	30,17	10,46	150 - 260	9,41
	10	12,99	29,63	16,99	145 - 275	15,87
	20	14,56	22,53	7,97	150 - 295	17,52

Najkorzystniejsze wartości szybkości ogrzewania

### ✓ Analiza DSC dla różnych szybkości ogrzewania:

Kompozycja	Warunki sieciovania	Temperatura zeszklenia T <sub>g</sub> , [°C]		
		T <sub>g1</sub>	T <sub>g2</sub>	ΔT <sub>g</sub>
4ANTEM/3,3'-DDM	190°C/3h	9,29	11,92	2,63
	200°C/3h	29,96	35,50	5,54
4ANTEM/4,4'-DDM	180°C/3h	8,91	13,45	4,54
	190°C/3h	8,77	34,07	25,3
	200°C/3h	17,50	37,83	20,33

Warunki, w których uzyskano w pełni usieciovane polimery

## PODSUMOWANIE

- Przeprowadzone badania miały na celu syntezę nowej ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej.
- Analiza DSC i obserwacje mikroskopowe w świetle spolaryzowanym potwierdziły, że otrzymano ciekłokrystaliczną żywicę epoksydową.
- Dla kompozycji 4ANTEM/3,3'-DDM najkorzystniejszą szybkością ogrzewania było 5 K/min, gdzie utwardzanie kompozycji zaszło w najniższej temperaturze (150-270°C).
- W przypadku kompozycji 4ANTEM/4,4'-DDM za najkorzystniejsze szybkości ogrzewania uznano 2 i 5 K/min. Dla 2 K/min uzyskano najwyższe wartości temperatur zeszklenia (30,72°C i 34,89°C). Natomiast szybkość ogrzewania 5 K/min zapewniła najniższą temperaturę końcową utwardzania (260°C).
- Wyniki analizy DSC dla ogrzewania izotermicznego wykazały, że całkowite usieciovanie kompozycji 4ANTEM/3,3'-DDM i 4ANTEM/4,4'-DDM zachodzi dla utwardzania w 200°C/3h.

### BIBLIOGRAFIA:

Fan-Long Jin, Xiang Li, Soo-Jin Park, *Synthesis and application of epoxy resins: A review*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 29, 1-11  
Kumar S., *The Liquid Crystals Book Series: Chemistry of discotic liquid crystals, From monomers to polymers*, CRP Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2011  
Yuzhan Li, Veronica Ambrogio, Pierfrancesco Cerruti, Monojoy Goswami, Zhou Yang, Michael R. Kessler & Orlando Rios, *Functional liquid crystalline epoxy networks and composites: from materials design to applications*, International Materials Reviews, 2022, 67:2, 201-229  
Mossety-Leszczak B., *Liquid-crystalline epoxy resins as matrices for composites and nanocomposites*, Polimery, 2012, 57(3), 183-191



# Modelowanie z wykorzystaniem metody DFT wybranych fotoinicjatorów



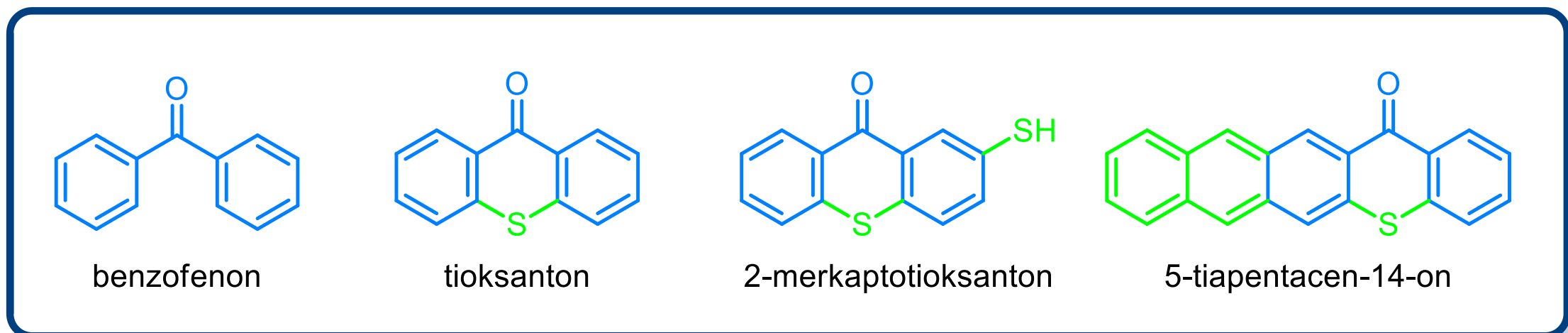
inż. Damian Wójcik  
Kierunek studiów: Biotechnologia  
Opiekun pracy: dr inż. Katarzyna Rydel-Ciszek  
Katedra Chemii Fizycznej

## Cel pracy

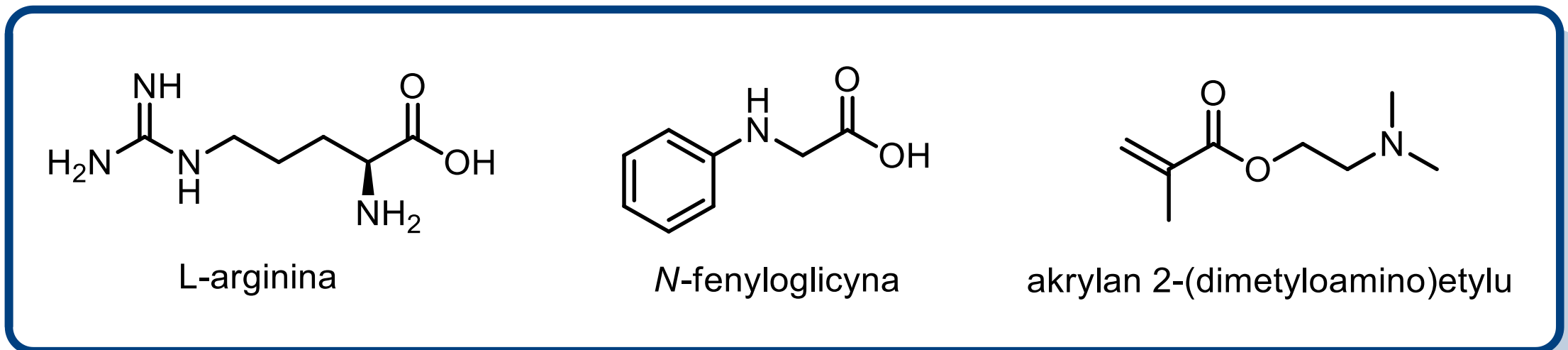
- Modelowanie metodą DFT (*ub3lyp,6-31G(d,p)*) struktur fotoinicjatorów typu II, będących pochodnymi benzofenonu oraz koinicjatorów aminowych,
- Modelowanie metodą DFT reakcji fotoindukowanego przeniesienia wodoru z cząsteczek koinicjatorów na cząsteczki fotoinicjatorów,
- Obliczenia siły wiązania węgiel-wodór w cząsteczkach koinicjatorów aminowych.

## Wprowadzenie

- Związki posiadające w swojej budowie grupy chromoforowe, zdolne do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, a następnie wygenerowania rodników nazywane są fotoinicjatorami,
- Typ I charakteryzuje związki, które po przyjęciu kwantu energii ulegają homolitycznemu rozpadowi alfa, generując w ten sposób rodniki,
- Typ II jest charakterystyczny dla związków, które generują rodniki wskutek przeprowadzenia reakcji polegającej na przeniesieniu elektronu/protonu z koinicjatora na cząsteczkę fotoinicjatora znajdującego się w stanie wzbudzonym<sup>[1]</sup>,
- Koinicjator pełni funkcję donora elektronów, których przekazanie na cząsteczkę fotoinicjatora generuje rodniki<sup>[2]</sup>.



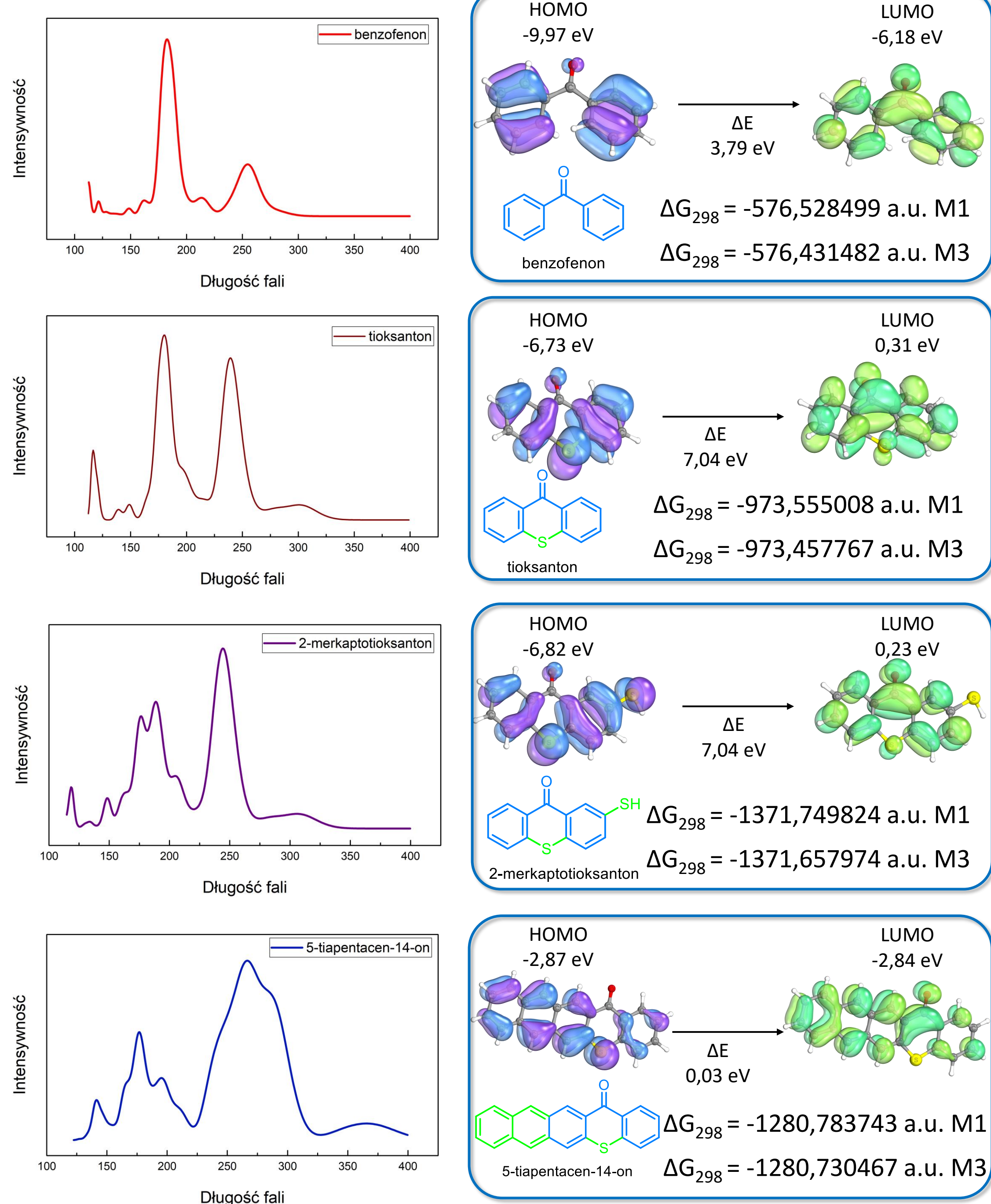
Rys. 1. Wzory strukturalne wybranych fotoinicjatorów.



Rys. 2. Wzory strukturalne wybranych koinicjatorów aminowych.

[1] Photochemistry and UV Curing: New Trends 2006; Fouassier, J.-P., Ed.; Research Signpost: Kerala, India, 2006, rozdział 4.  
[2] Kamoun, E. A.; Winkel, A.; Eisenburger, M.; Menzel, H. Carboxylated Camphorquinone as Visible-Light Photoinitiator for Biomedical Application: Synthesis, Characterization, and Application. *Arab. J. Chem.* 2016, 9 (5), 745–754.

## Modelowanie geometrii oraz stanów wzbudzonych fotoinicjatorów metodą DFT



Wizualizację orbitali molekularnych wykonano z użyciem oprogramowania IboView<sup>[3]</sup>.

[3] Knizia, G. Intrinsic Atomic Orbitals: An Unbiased Bridge between Quantum Theory and Chemical Concepts. *J. Chem. Theory Comput.* 9, 4834–4843 (2013).

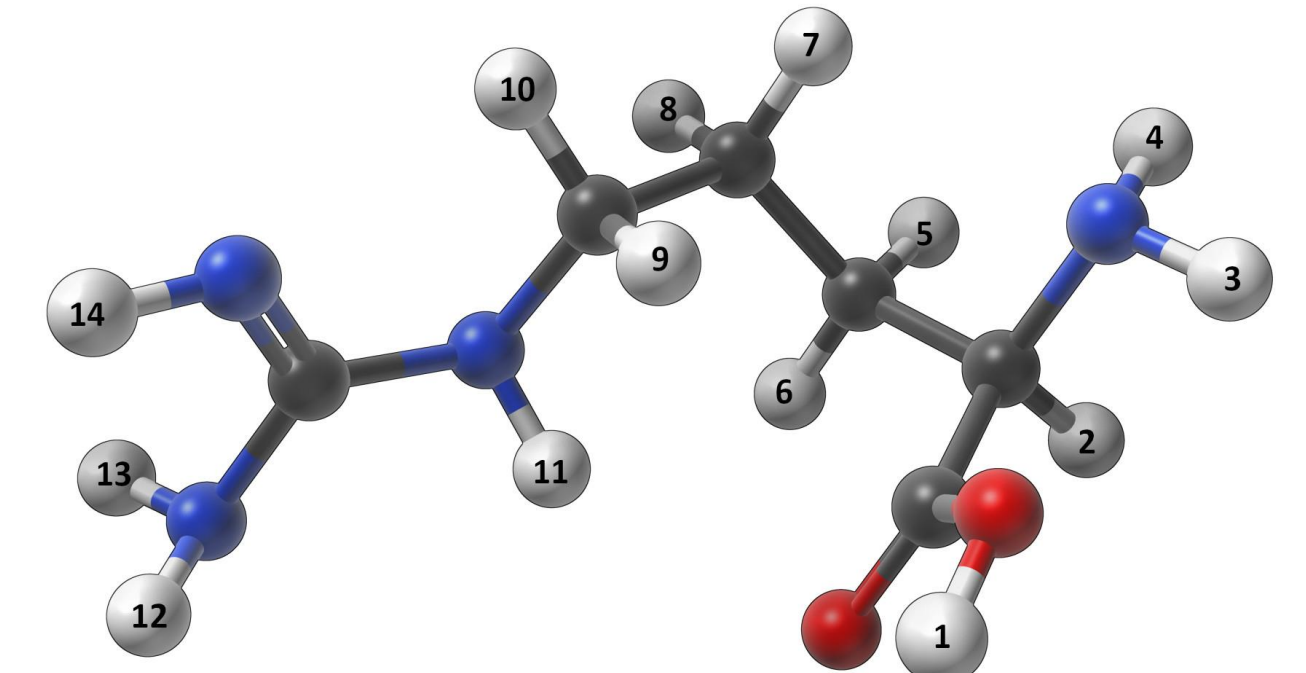
Tabela 1. Globalne indeksy reaktywności [eV].

związek	potencjał chemiczny	elektroujemność	twardość	miękkosć	elektrofilowość
benzofenon	-8,07	8,07	1,90	0,53	17,19
tioksanton	-3,21	3,21	3,52	0,28	1,46
2-merkaptotioksanton	-3,29	3,29	3,52	0,28	1,54
5-tiapentacen-14-on	-2,86	2,86	0,01	71,36	290,85

## Badanie reaktywności koinicjatorów aminowych

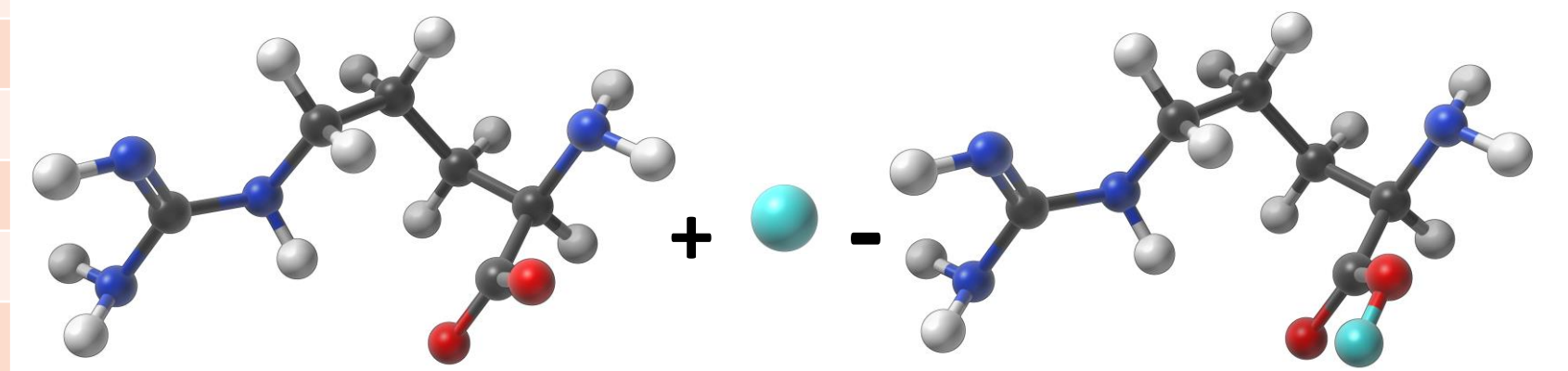
Tabela 2. Wartości energii dysocjacji wiązania (BDE) dla rodników L-argininy.

Rodnik	BDE <sub>C-H</sub>	
	[a.u.]	[kcal/mol]
H1	0,148912	93,44
H2	0,110549	69,37
H3	0,153703	96,45
H4	0,151097	94,81
H5	0,154938	97,22
H6	0,154944	97,23
H7	0,157384	98,76
H8	0,153062	96,05
H9	0,130851	82,11
H10	0,130844	82,10
H11	0,139741	87,69
H12	0,147322	92,44
H13	0,144928	90,94
H14	0,140526	88,18

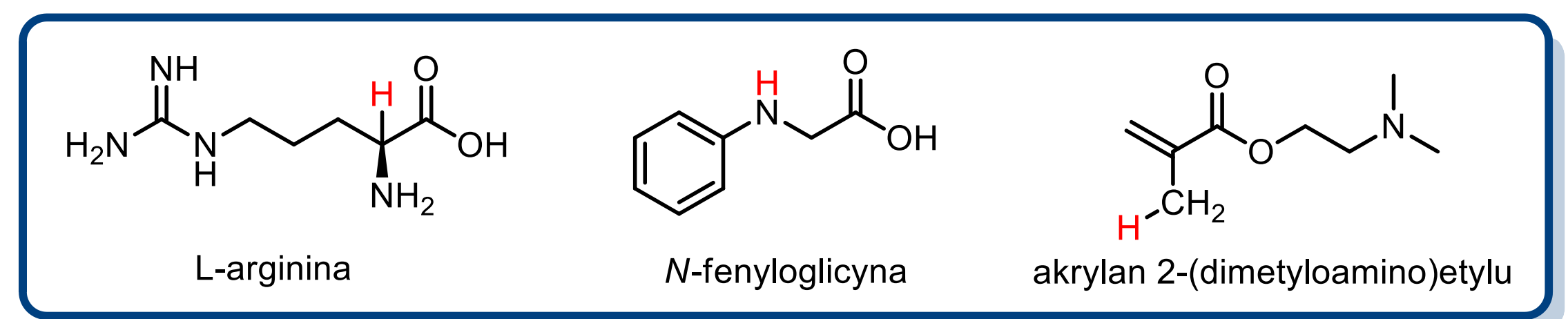


Rys. 3. Numeracja atomów wodoru w cząsteczce L-argininy.

$$BDE = \Sigma H_{\text{produktu}} - \Sigma H_{\text{substratu}}$$



Rys. 4. Sposób obliczeń energii dysocjacji wiązania.

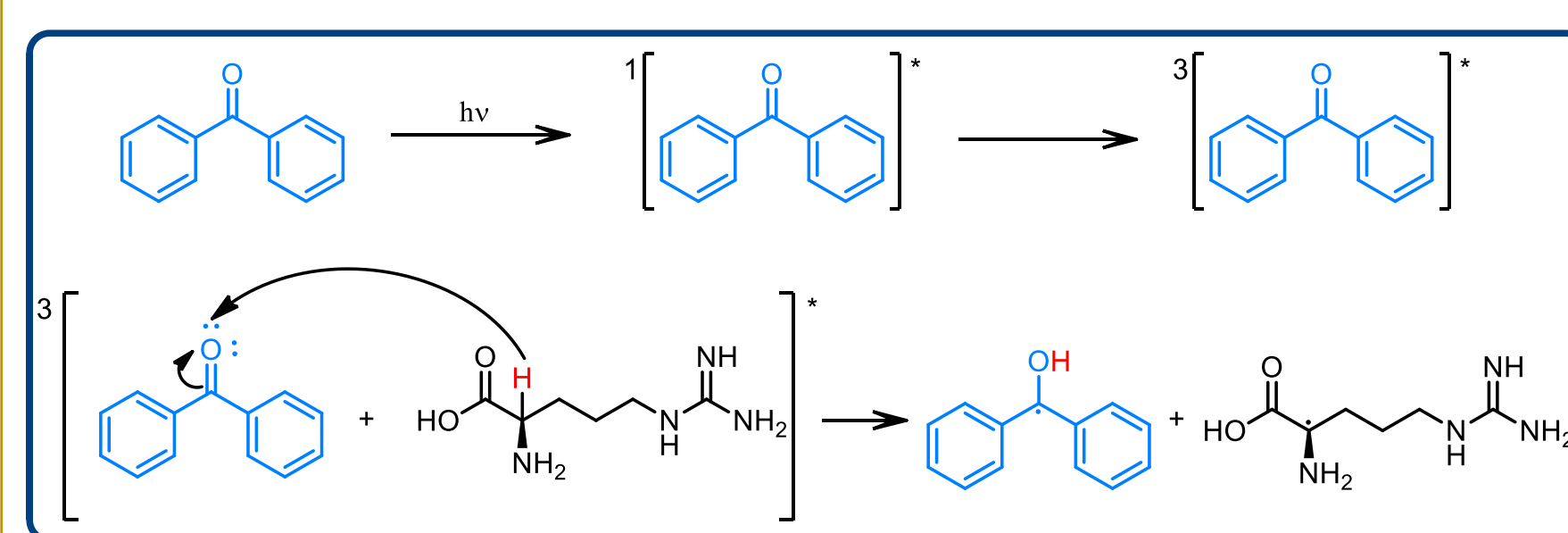


Rys. 5. Atomy wodoru najbardziej podatne na oderwanie.

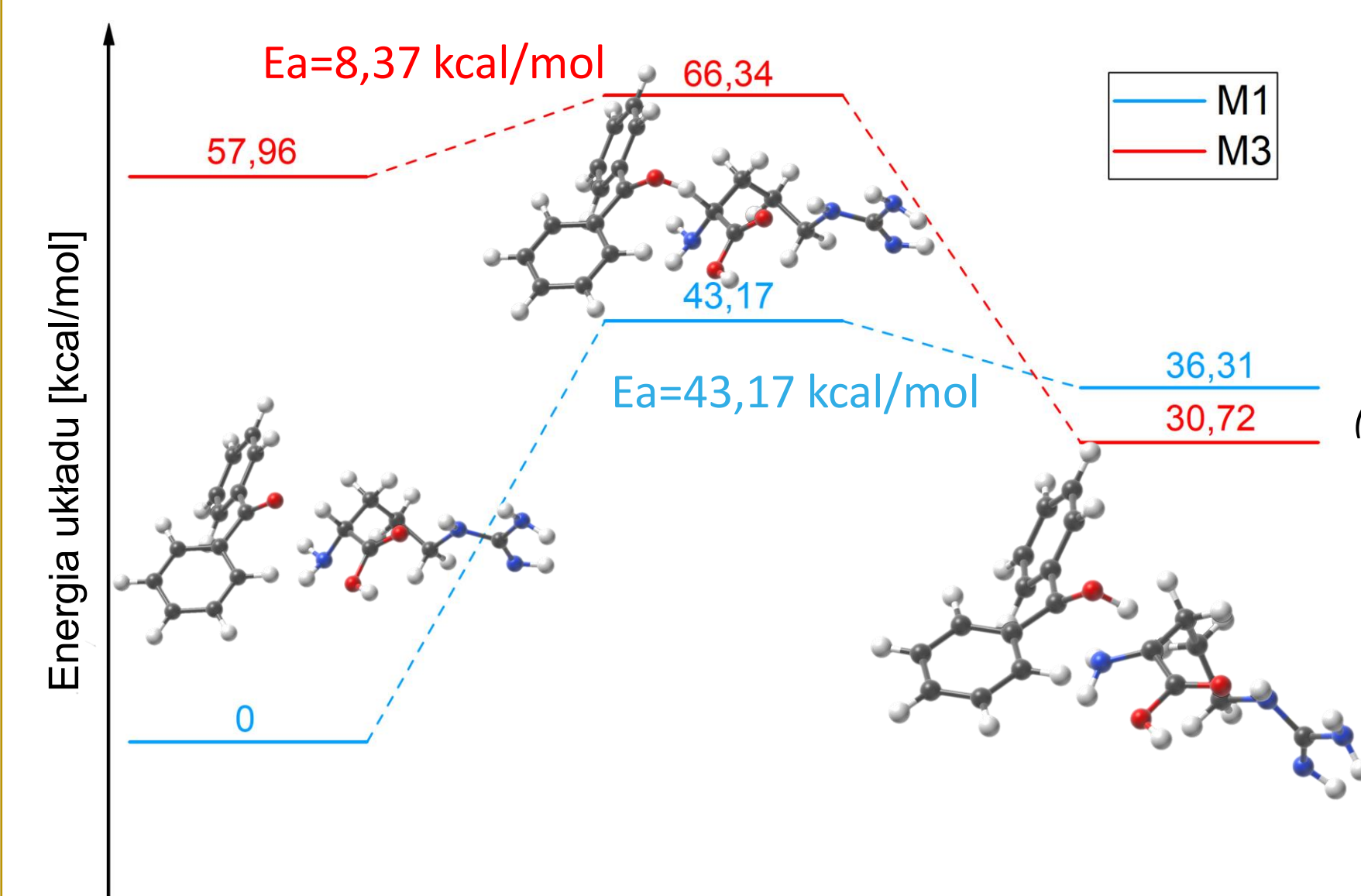
Tabela 3. Wartości ΔH<sub>298</sub> ΔG<sub>298</sub> dla badanych reakcji przeniesienia wodoru z koinicjatora na fotoinicjator (DMAEMA - akrylan 2-(dimetyloamino)etylu; NPG - N-fenyloglicyna).

		ΔH <sub>298</sub> [kcal/mol]		ΔG <sub>298</sub> [kcal/mol]	
		M1	M3	M1	M3
benzofenon	DMAEMA	37,15	-11,44	41,90	-11,35
	L-Arginina	30,63	-27,62	36,31	-27,24
	NPG	18,03	-17,78	20,36	-18,06
tioksanton	DMAEMA	15,96	-12,12	20,34	-10,31
	L-Arginina	24,45	-28,68	31,66	-26,63
	NPG	26,98	-10,91	30,14	-10,11
2-merkaptotioksanton	DMAEMA	16,00	-7,27	19,39	-7,36
	L-Arginina	25,62	-35,65	31,84	-28,74
	NPG	24,13	-8,65	29,47	-8,34
5-tiapentacen-14-on	DMAEMA	26,97	3,91	29,34	8,94
	L-Arginina	23,29	-7,31	31,14	-5,94
	NPG	37,66	10,03	39,88	10,36

## Modelowanie stanów przejściowych reakcji przeniesienia wodoru



Rys. 6. Mechanizm reakcji fotoindukowanego przeniesienia wodoru.



Rys. 7. Profil energetyczny układu benzofenon – L-arginina.

- Na skutek przyjęcia przez fotoinicjator kwantu energii następuje jego przejście w stan wzbudzony,
- Układ następnie przechodzi w bardziej stabilny stan trypletowy.
- Fotoinicjator w stanie trypletowym reaguje z koinicjotorem aminowym będącym donorem atomu wodoru, wskutek czego następuje jego przeniesienie na cząsteczkę fotoinicjatora oraz wytworzenie reaktywnego rodnika<sup>[4]</sup>.

Tabela 4. Energie aktywacji wybranych układów (DMAEMA - akrylan 2-(dimetyloamino)etylu; NPG - N-fenyloglicyna).

Układ	Energia aktywacji [kcal/mol]	
	M1	M3
benzofenon – DMAEMA	55,03	8,77
benzofenon – NPG	30,76	5,61
tioksanton – L-arginina	47,64	23,25
tioksanton – NPG	29,34	14,29
tioksanton – DMAEMA	46,15	14,88

[4] Photoinitiating System. In Photoinitiators; John Wiley & Sons, Ltd, 2021; str. 35–53.

## Podsumowanie

- Metodą DFT zoptymalizowano struktury fotoinicjatorów oraz koinicjatorów aminowych,
- Na podstawie obliczeń energii dysocjacji wiązań określono, który z atomów wodoru najprawdopodobniej ulegnie oderwaniu w procesie fotoindukowanego przeniesienia wodoru,
- Uzyskane parametry termodynamiczne wykorzystano do policzenia wartości entalpii swobodnej Gibbsa fotoindukowanej reakcji przeniesienia wodoru z cząsteczek koinicjatorów na cząsteczki fotoinicjatorów,
- Obliczone wartości energii aktywacji są niższe dla układów w stanie trypletowym,
- Uzyskane wyniki potwierdzają, że reakcje te mogą zostać z powodzeniem wykorzystane w procesie fotopolimeryzacji rodnikowej.





**2022** **P**OSTER  
MASTER

**RZESZÓW 2022**