

Wybrane osiągnięcia warszawskiej chemii uniwersyteckiej w latach 1816-2011

podane w sposób skrótowy przez ich Autorów,
a przybliżone Czytelnikom przez profesora Lucjana Pielę

1816

Józef Jan Celiński



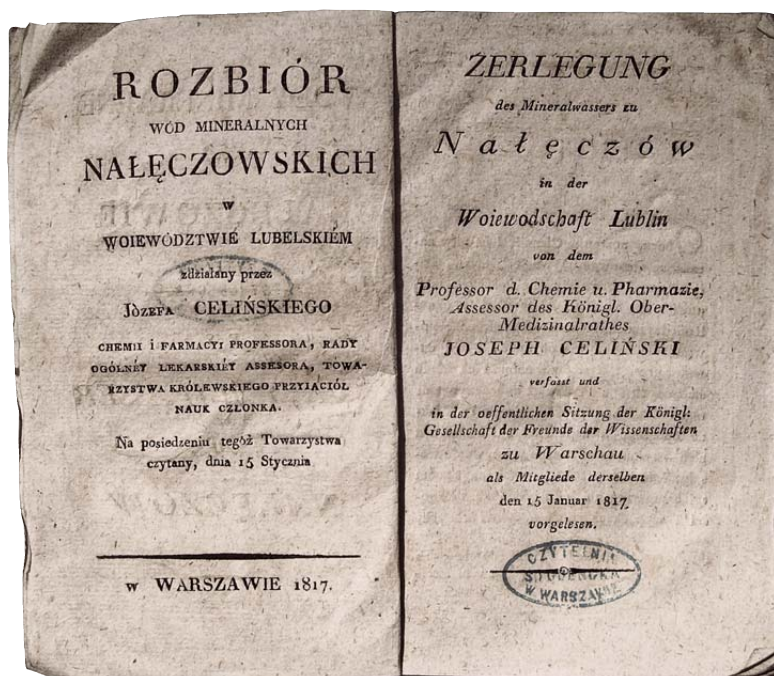
Nasza „Nałęczowianka”

czyli

Analiza chemiczna wód mineralnych Nałęczowa

J.J. Celiński, „Rozbiór wód mineralnych nałęczowskich”, Rocznik Królewskiego Towarzystwa Przyjaciół Nauk, tom XII z 1818 r.

Józef Celiński zanalizował skład chemiczny wody jednego ze źródeł Nałęczowa. Nałęczowskie szczawy żelazisto-wapniowe są bardzo wartościowe i przydatne w balneologii.



● Wykonane badania i analizy dały naukowe podwaliny do utworzenia i rozwoju uzdrowiska Nałęczów, mogącego konkurować z uzdrowiskami Czech i Niemiec.

1903

Michaił Semenowicz Cwiet

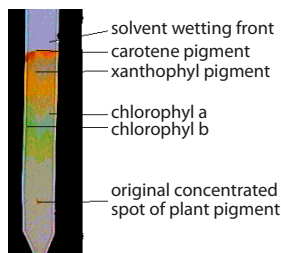


Wygrana na wyścigach

czyli

Odkrycie chromatografii – jednej z najważniejszych obecnie technik analitycznych

Цвет М.С., „О новой Категории Адсорбционных Явлений и о Применений их в Биохимическому Анализу“. („O nowej kategorii zjawisk adsorpcji i ich zastosowanie w analizie biochemicznej“). Tr. Protok. Warsaw. Obshch. Estestvoispyt. Otd. Biol. (1903) 14, 20. Tswett M. S., „Physikalisch-Chemische Studium über das Chlorophyll. Die Adsorption“. Ber. Dtsch. Bot. Ges., (1906) 24, 316-322. Tswett M. S., „Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls“. Ber. Dtsch. Bot. Ges., (1906) 24, 384.



Badania naturalnych substancji o złożonym składzie chemicznym wymagają skomplikowanych procedur rozdzielania. Milowym krokiem w tej dziedzinie było wynalezienie w roku 1903 metody pozwalającej na rozdzielenie barwników chlorofilu przez rosyjskiego biologa Michaiła Semenowicza Cwiewa, w Cesarskim Uniwersytecie Warszawskim, w laboratorium znajdującym się w budynku Szkoły Głównej. Zasada metody jest genialnie prosta i opiera się

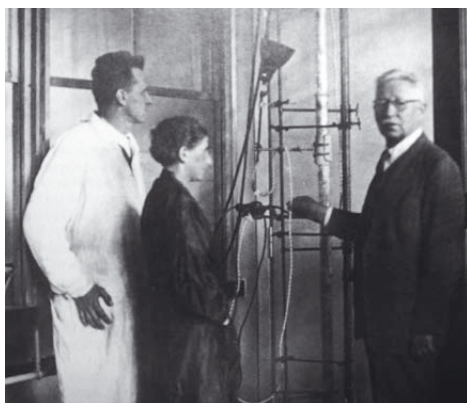
na zaobserwowaniu różnej szybkości przechodzenia rozmaitych związków organicznych przez warstwę kredy, a więc na możliwości rozdzielenia mieszaniny substancji na poszczególne jej składniki na odpowiednim podłożu. Ponieważ Cwiew zastosował tę metodę do rozdzielenia barwnych związków występujących w chlorofilu – nazwał ją chromatografią. Metoda ta, początkowo niedoceniana (Cwiew nie miał uczniów i następców, zmarł w Woroneżu w 1919 roku), została doceniona dopiero po ćwierćwieczu w pracowniach licznych uczonych, którzy za jej dalsze rozwinięcie i zastosowanie otrzymali Nagrody Nobla (Tiselius 1948, Martin i Synge 1952).

● Odkrycie Cwiewa umożliwiło w latach późniejszych szybki rozwój chemii, biologii i medycyny; przynajmniej 12 Nagród Nobla w XX w. było przyznanych uczonym, których badania umożliwiła chromatografia. Obecnie chromatografia jest podstawowym narzędziem badawczym (ponad 50% badań w chemii analitycznej).



Wojciech Świętosławski 1881-1968

Twórca nowoczesnej termochemii

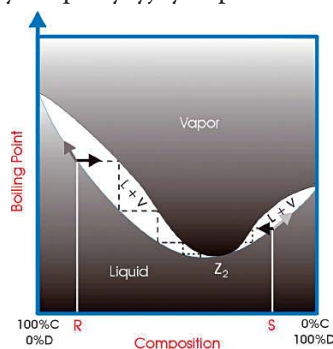


Profesor Wojciech Świętosławski był związany z wieloma instytucjami warszawskimi, głównie z Politechniką Warszawską, ale także z Uniwersytetem Warszawskim w latach 1947-1968.

Niemal każda przemiana substancji (np. parowanie, topnienie, reakcja chemiczna) związana jest z efektem cieplnym. Wielkość tego efektu ma kluczowe znaczenie dla końcowego stanu substancji w różnych przemianach. Profesor Świętosławski był prekursorem obecnie

stosowanych metod pomiaru tego efektu. Skonstruował precyzyjne przyrządy do pomiaru ciepła parowania, ciepła topnienia (kalorymetry), w tym przyrządy zminiaturyzowane (mikrokalorymetry), a także przyrządy do precyzyjnych pomiarów temperatury wrzenia cieczy (ebuliometry). Te ostatnie pozwoliły mu rozwinąć naukę o azeotropii – ważny dział wiedzy, użyteczny w opisie procesów zachodzących podczas rozdzielania substancji na drodze destylacji.

● Dzięki badaniom profesora Wojciecha Świętosławskiego Polska była krajem przodującym w świecie w dziedzinie wyznaczania ciepł przemian oraz w badaniu azeotropii.



1910

Wiktor Lampe



Tajemnice szafranu indyjskiego

czyli

Synteza i określenie struktury kurkuminy

J. Miłobędzka, S. Kostanecki, W. Lampe, „Zur Kenntnis des Curcumins”, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 43 (1910) 2163. W. Lampe, J. Miłobędzka, „Studien über Curcumin”, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 46 (1913) 2235. W. Lampe, „Synthese von Curcumin”, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 51 (1918) 1347.

Przedstawiono budowę strukturalną cząsteczki kurkuminy, specyficznego barwnika kłącza kurkumy (*Curcuma longa*) pochodzącej ze źródła naturalnego. Dalsze eksperymenty doprowadziły do opublikowania w 1913 roku przemian chemicznych kurkuminy. W 1918 roku Lampe przeprowadził pełną syntezę kurkuminy i potwierdził jej tożsamość ze związkiem naturalnym. Obecnie jest on badany bardzo intensywnie w laboratoriach światowych jako potencjalny lek o szerokim profilu działania. Ma charakter ochronny w chorobach serca, naczyń oraz nadciśnienia, a także właściwości antyoksydacyjne, przeciwzapalne i przeciwnowotworowe. Jest żółciotwórczy, ułatwia jej przepływ. Stymuluje system odpornościowy, a także jest stosowany w leczeniu reumatyzmu i choroby Alzheimera. Kurkumina spowalnia rozwój i rozprzestrzenianie się komórek nowotworowych. Włączono ją np. do terapii konkretnych nowotworów, m.in. trzustki i jelita grubego. Hasło „kurkumina” i „curcumin” pojawia się w bazach danych publikacji naukowych tysiące razy, świadczy to bez wątpienia o wielkim zainteresowaniu właściwościami tego związku.

● Była to jedna z nielicznych w tamtym czasie syntez związku naturalnego, jak się okazało, związku bardzo ważnego.

Prace są cytowane dziesiątki, a może setki razy rocznie. Trudno ocenić ile cytowań miały one od ich opublikowania (tysiące?).



Kazimierz Jabłczyński

1923

O pierścieniach z agatu czyli Prawo Jabłczyńskiego w pierścieniach osadowych

K. Jabłczyński "La formation rythmique des précipités: Les anneaux de Liesegang", Bulletin de la Societe Chimique de France, 33 (1923), 1592.

W roku 1896 chemik niemiecki Raphael Liesegang zauważył, że jeśli w żelu rozpuszczona jest jedna z reagujących substancji, a druga, ciekła, jest na powierzchni tego żelu, to często pojawia się dziwne zjawisko tworzenia w żelu pierścieni z kolorowego produktu reakcji. Podobnie jest w znanych wszystkim kryształach agatu. Tworzą się intrygujące koncentryczne kolorowe fale chemiczne, tzw. pierścienie Liesegang. Kazimierz Jabłczyński zauważył, że odstępki między tymi falami zmieniają się w sposób regularny i podał wzór matematyczny opisujący te odstępki („prawo Jabłczyńskiego”). Mimo upływu ponad 100 lat przyczyna pojawiania się pierścieni Liesegang nie jest do końca wyjaśniona.

● We wszystkich próbach wyjaśnienia przyczyn powstawania pierścieni Liesegang cytowane jest prawo Jabłczyńskiego.

Około 60 cytowań w literaturze światowej od roku 1996.



1932

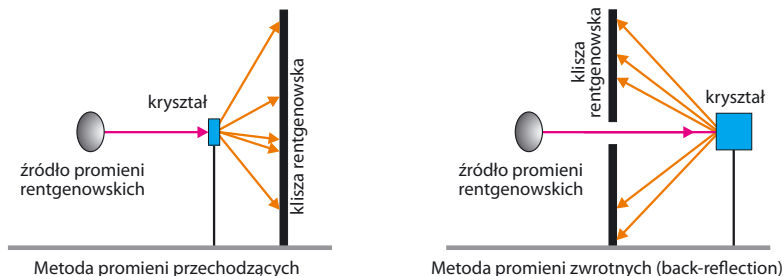
Ludwik Chrobak



Rykoszetem czyli Nowa metoda analizy rentgenostrukturalnej kryształów

L. Chrobak, „Die »zurückreflektierten« Laue-Interferenzbilder“, *Zeitschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem.* 82, 342-47 (1932).

Klasyczna metoda Maxa von Laue, używana do określania struktury kryształów, polega na prześwietleniu ich promieniami Roentgena i analizie refleksów interferencyjnych powstałych na kliszy fotograficznej umieszczonej za kryształem (rys.). Jedną z niedogodności tej metody jest znaczne osłabianie sygnału na skutek pochłaniania promieni przez kryształ, musi też on być bardzo cienki. Nowatorski sposób analizy



rentgenostrukturalnej zaproponowany przez Ludwika Chrobaka polega na tym, że analizowane są refleksy promieni Roentgena, które pochodzą z odbicia od powierzchni kryształu, klisza fotograficzna jest w tej metodzie umieszczona przed kryształem (rys.). Refleksy takie są wobec tego silniejsze, a dokładność metody wzrasta. Od Ludwika Chrobaka pochodzi koncepcja metody, wykonanie przez niego odpowiedniej aparatury i opracowanie metodologii badań dla monokryształów i substancji polikrystalicznych.

● Metoda Ludwika Chrobaka znalazła powszechne zastosowanie w światowych badaniach rentgenostrukturalnych, a anglojęzyczna wersja nadanej przez jej twórcę nazwy – „back-reflection” – jest używana do dzisiaj.



Wiktor Kemula

1952

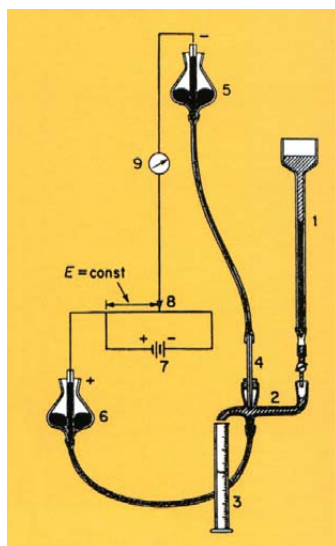
Dziel i rejestruj

czyli

Wynalezienie chromatopolarografii

Kemula W. „Badania chromato-polarograficzne. I. Rozważania ogólne i opis aparatury. *Roczniki Chemii*, (1952) **26**, 259-265; Kemula W., „Developments in chromatopolarography”. *Pure Applied Chemistry*, (1971) **25**, 761-769; Kemula W., Sybilska D. „Clathrate compounds in chromatopolarography”. *Nature (London)*, (1960) **185**, 237-238.

Polarografia jako metoda analityczna w elektrochemii znana była od lat 30. XX wieku. Umożliwiła ona badanie i oznaczanie w roztworach składników w ilości rzędu 0,1–0,01 mikrogramów na litr roztworu. Ograniczeniem była jednak niewielka selektywność (rozdzielanie substancji, zwłaszcza o podobnej budowie), która znacznie utrudniała jej wykorzystanie w analizie chemicznej. Wiktor Kemula, na początku lat 50. XX wieku, zaproponował i zrealizował doświadczalnie połączenie metody polarograficznej ze wstępnym rozdzielaniem analizowanych substancji na kolumnie chromatograficznej. Metodę analityczną realizowaną w takim układzie nazwał chromatopolarografią. Skonstruowana aparatura pozwalała na ilościowe rozdzielanie i oznaczenie ilościowe



wielu mieszanin związków organicznych. Rozdzielanie na kolumnie chromatograficznej zawierającej związki klatratowe (tj. cząsteczki o kształcie „pułapki” zdolnej uwięzić inną cząsteczkę) poszerzyło możliwości metody chromatopolarograficznej. Poznanie mechanizmów procesów stworzyło również podstawy nowej dziedziny – chemii supramolekularnej.

- Chromatopolarografia była pierwszą udaną próbą połączenia, w światowej chemii analitycznej, metody szybkiego rozdzielania z metodą dokładnego ilościowego oznaczania małych ilości substancji.



Wiktor Kemula



Zenon Kublik

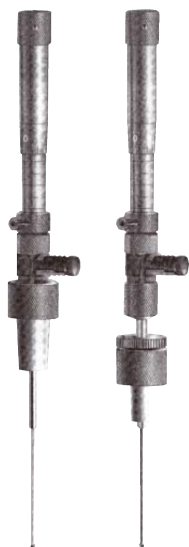
Wiktor Kemula i Zenon Kublik

1956

Całkiem odwrotnie czyli Metoda wiszącej kropli rtęci

Kemula W., Kublik Z. „Zastosowanie nieruchomej „wiszącej” elektrody rtęciowej do badań oscylopolarograficznych”. Roczniki Chem., (1956) 30, 1005-1008; Kemula W., Kublik Z. „Application de la goutte pendante de mercure à la détermination de minimales quantités de différents ions”. Anal. Chim. Acta, (1958) 18, 104-111; Kemula W., Galus Z. „A new method of investigation of deformation of intermetallic compounds using the HMDE”. Bull. Acad. Pol. Sci., ser sci.chim. (1958) 6, 661.

W połowie XX w. zaistniała potrzeba pomiaru bardzo małych zawartości składników w złożonych materiałach technicznych, biologicznych i środowiskowych. Klasyczne metody polarograficzne pozwalały na oznaczanie stężeń jonów metali nie mniejszych niż 0,1-0,01 mikrograma substancji na litr roztworu, natomiast wstępne



zateżenie oznaczanej substancji kryło w sobie niebezpieczeństwo zanieczyszczenia. Istotą odkrycia było połączenie obu etapów w jednym procesie elektrochemicznym. Wstępne elektrolityczne zateżenie na elektrodzie, na której następnie prowadzone jest oznaczenie polarograficzne zateżonych substancji, pozwoliło na jej oznaczenie w niemal tysiącrotnie mniejszych stężeniach pierwotnych. Początkowo postępowanie to określano jako metoda wiszącej kropli rtęci.

● Osiągnięcie to otworzyło nowy rozdział w badaniach elektrochemicznych: zapoczątkowało rozwój szeregu nowych technik analitycznych, obecnie szeroko w świecie stosowanych.

1960

Włodzimierz Kołos
z zespołem
Clemens C.J. Roothaan
Lutosław Wolniewicz



Włodzimierz Kołos

Na początku był wodór czyli Najdokładniejsze obliczenia teoretyczne dla molekuly wodoru

W. Kołos, C.C.J. Roothaan, „Accurate Electronic Wave Functions for the H₂ Molecule”, *Reviews of Modern Physics*, 32 (1960) 219-232; W. Kołos, L. Wolniewicz, *Journal of Chemical Physics*, 41 (1964) 3663.

Molekuła wodoru (dwa jądra i dwa elektrony) stanowi prototyp wiązania chemicznego, kluczowego dla chemii pojęcia. Autorzy wykazali, co przed ich obliczeniami nie było jasne, że fizyka teoretyczna jest w stanie opisać z ogromną dokładnością (porównywalną z precyzją uderzenia w obiekt na Księżycu wielkości samochodu) powstawanie wiązania chemicznego, w szczególności jego długość i energię.

● Jest to pierwsze na świecie obliczenie tak wielkiej dokładności dla molekuly i jednocześnie jedno z pierwszych światowych zastosowań programowalnych komputerów w chemii. Prace te zmieniły chemię kwantową w gałąź fizyki teoretycznej.

Prace profesora Włodzimierza Kołosa (1928-1996) cytowane są ponad 6000 razy w literaturze światowej.



Stężenie wodoru w atmosferze Jowisza zostało obliczone na podstawie tych wyników



Osman Achmatowicz i Jerzy T. Wróbel

1962



Niespodzianka w lilii wodnej

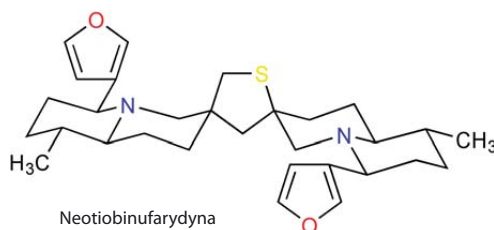
czyli

Odkrycie alkaloidów siarkowych

Achmatowicz O., Bellen Z. „Alkaloids of *Nuphar luteum*. Part II”. *Roczniki Chemii* (1962) **36**, 1815-1825; *Tetrahedron Letters*, (1962) **24**, 1121-1124; Achmatowicz O., Wróbel J.T. „Alkaloids from *Nuphar luteum*. Part III. A New Alkaloid – Neothiobinupharidine. Spectroscopic Studies on the Structure of Thiobinupharidine and Neothiobinupharidine”. *Tetrahedron Letters*, (1964) **2**, 129-136; Wróbel J.T. „*Nuphar* Alkaloids” w *The Alkaloids*, (1967) Vol. **9**, 441-464, (R.F.H. Manske, ed.), Academic Press, NY; *ibid* (1977), Vol. **16**, 181-213.

Znajdowane w roślinach związki chemiczne zwane alkaloidami (należą do nich także morfina, kofeina, nikotyna) wykazują silne działanie, zwłaszcza na układ nerwowy; z tego m.in. powodu są często używane w lecznictwie. W Polsce występuje wiele roślin zawierających powszechnie znane alkaloidy, ale jedna z roślin – żółta lilia wodna okazała się wyjątkowa. Osman Achmatowicz, profesor Katedry Chemii Organicznej Uniwersytetu Warszawskiego, uważany za współtwórcę współczesnej chemii związków naturalnych, odkrył w tej lilii wodnej grupę alkaloidów zawierających w swej strukturze siarkę (to właśnie było wyjątkowe). Pracę nad tą grupą alkaloidów kontynuował następnie Jerzy T. Wróbel wraz ze swoim zespołem, kierowanym obecnie przez prof. Zbigniewa Czarnockiego. Poszukiwanie takich alkaloidów w nowych gatunkach roślin oraz organizmach morskich zaowocowało m.in. odkryciem substancji o obiecującej aktywności przeciwnowotworowej.

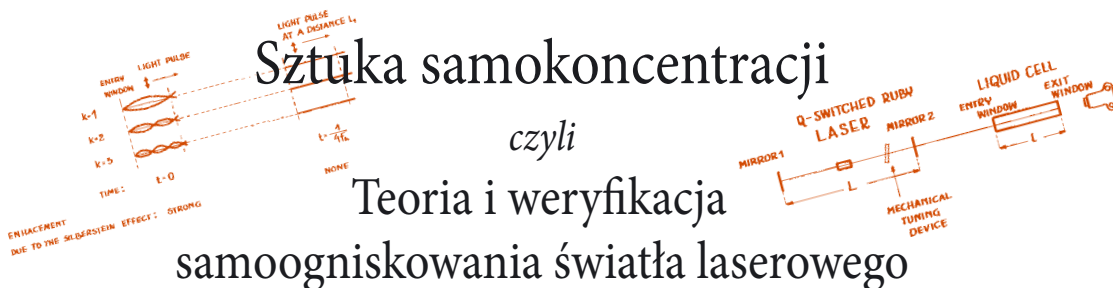
● Prace w dziedzinie zawierających siarkę alkaloidów zostały wpisane na listę najważniejszych osiągnięć naukowych 1962 roku na świecie.





Arkadiusz H. Piekara

Arkadiusz Henryk Piekara, 1970
Bożena Ratajska-Gadomska¹
i Wojciech Gadomski²



Sztuka samokoncentracji czyli Teoria i weryfikacja samoogniskowania światła laserowego

A.H. Piekara, “Thermal periodicity of filament formation and elastic lattice vibrations”, *Physical Review Letters* 25 (19) (1970); B. Ratajska, A.H. Piekara, “Role of relaxation in the resonant interaction of light pulses with matter”, *Appl Opt* 17 (23) 1978; Gadomski, W., Ratajska-Gadomska, B., *Parametric bistable resonance in coherent Raman scattering in crystals*, *Physical Review A* 34 (2) 1986; B. Ratajska-Gadomska, W. Gadomski, P. Wiewiór and C. Radzewicz, *Femtosecond snap-shot of crystalline order in molecular liquids*, *J. Chem. Phys.* 108, (1998).

Molekularna optyka nieliniowa zajmuje się oddziaływaniem impulsu światła laserowego wielkiej mocy ze zbiorem cząsteczek chemicznych (ważne m.in. w telekomunikacji, ale także chemii, biologii i medycynie). Skutkiem tego oddziaływania są zmiany parametrów optycznych ośrodka. I tak, rosnący ze wzrostem mocy impulsu współczynnik załamania światła prowadzi do niezwyklego zjawiska zwanego samoogniskowaniem – równoległa wiązka światła, bez udziału soczewki, ulega zogniskowaniu wewnątrz ośrodka. W zespole profesora Piekary opracowano teorię, która wprowadziła zależność współczynnika załamania światła lasera od zmiany sił wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami ośrodka (spowodowanej tymże światłem lasera). Weryfikacja tych założeń stała się możliwa dopiero przy zastosowaniu impulsów światła trwających niezwykle krótko (tzw. spektroskopia femtosekundowa, 1 femtosekunda to jedna milionowa miliardowej części sekundy). Skonstruowany układ optyczny, będący nowoczesnym narzędziem do badania dynamiki oraz przebiegu reakcji chemicznych w czasie rzeczywistym, umożliwił zaobserwowanie przewidywanych przez teorię zmian oddziaływań cząsteczek.

● Była to jedna z pierwszych koncepcji wyjaśniających mechanizm samoogniskowania światła laserowego.

¹ bogad@chem.uw.edu.pl

² gado@chem.uw.edu.pl

1972 Tadeusz Marek Krygowski¹ i Jerzy Kruszewski



Tadeusz M. Krygowski

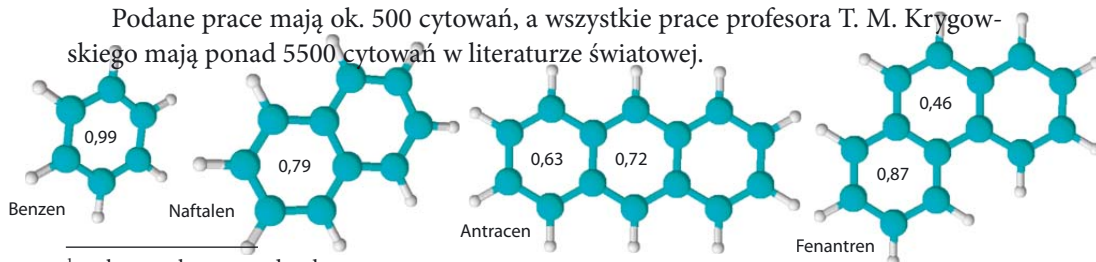
Aromaty czyli Przewidywanie aromatycznego charakteru cząsteczek chemicznych

J. Kruszewski, T.M. Krygowski, „Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model” *Tetrahedron Letters*, 3839, 1972.; T.M. Krygowski, “Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of π -electron systems” *J. Inf. Comput. Sci.*, 33, 70, 1993.

Cząsteczki chemiczne składają się z atomów powiązanych ze sobą w przestrzeni układem wiązań chemicznych. Pewne substancje, które rozpoznawano pierwotnie jako substancje o przyjemnym aromacie, składają się z cząsteczek chemicznych o charakterystycznej strukturze (wiązania tworzące pierścienie). Ten „aromatyczny układ wiązań” jest odpowiedzialny za szereg właściwości znacznie ważniejszych niż aromat, np. unikatowe właściwości magnetyczne substancji. W chemii jest ważne, aby bez wykonywania skomplikowanej syntezy i pomiarów przewidzieć, czy dana cząsteczka wykaże „aromatyczność”. Wyprowadzona w publikacjach metoda pozwala ilościowo określić stopień aromatyczności wykorzystując wyłącznie długości wiązań (znajdowane za pomocą teorii lub doświadczenia).

● Kryterium długości wiązań pozwalało łatwo przewidzieć aromatyczny charakter cząsteczki.

Podane prace mają ok. 500 cytowań, a wszystkie prace profesora T. M. Krygowskiego mają ponad 5500 cytowań w literaturze światowej.



¹ tmkryg@chem.uw.edu.pl

1974

Adam Hulanicki¹
i Ryszard Lewandowski

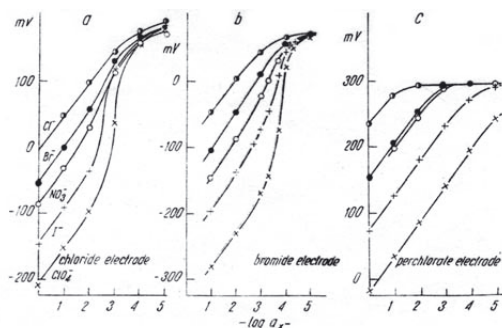


Adam Hulanicki

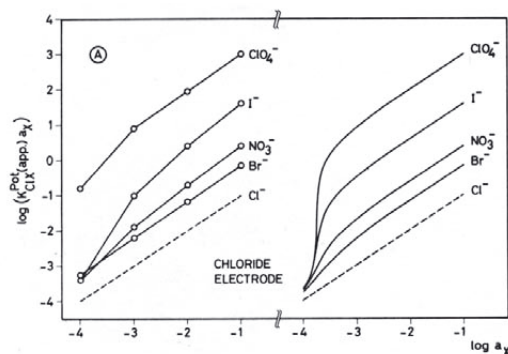


Ryszard Lewandowski

W rozcieńczeniu jest wszystko jedno
czyli
Współczynniki selektywności elektrod
jonoselektywnych w bardzo rozcieńczonych
roztworach zbliżają się do jedności



$E = f(\log a)$ relationship for the chloride (a), bromide (b) and perchlorate (c)



Przykładowy przebieg kalibracji elektrody czułej na jony chlorkowe w roztworach różnych anionów (oryginalne krzywe z wymienionej publikacji) i krzywe obliczone (W.E. Morf, „The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport”, Akademiai Kiado, Budapest, 1981)

Hulanicki A., Lewandowski R.,
”Some properties of ion-selective electrodes based on poly(winyl chloride) membranes with liquid-ion-exchangers”,
Chemia Analityczna, **19**, 53-61 (1974).

Adam Hulanicki wprowadził tematykę membranowych elektrod jonoselektywnych do badań prowadzonych w Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w latach sześćdziesiątych, w okresie początków zainteresowania tą dziedziną na świecie. Niewiele było wtedy podstaw teoretycznych działania tych elektrod, było za to wiele znaków zapytania. W pracy stwierdzono, na wiele lat przed zaawansowanymi rozważaniami teoretycznymi, istnienie (i podano wyjaśnienie) niespodziewanego zjawiska „unifikacji” zachowania się różnych jonów w bardzo rozcieńczonych roztworach.

● Wykryte zjawisko jest powszechnie cytowane w literaturze światowej jako „efekt Hulanickiego”.

¹ ahulan@chem.uw.edu.pl



Jacek Lipkowski
i Zbigniew Galus¹

1975



Sztuka hamowania czyli Nowy model inhibitowania reakcji elektrodowych

Lipkowski J., Galus Z., „On the present understanding of the nature of inhibition of electrode reactions by adsorbed neutral organic molecules”, Journal of Electroanalytical Chemistry, (1975) 61, 11-32; Lipkowski J., Galus Z., „On the mechanism of electrode reactions occurring in the presence of foreign neutral adsorbable organic compounds”, Journal of Electroanalytical Chemistry, (1979) 98, 91-104.

Elektrochemia wysnuwa wnioski z intensywności prądu elektrycznego płynącego między zanurzonymi w roztworze elektrodami. Na elektrodach zachodzą wtedy szczególne reakcje chemiczne. Te procesy mogą być wspomagane przez katalizatory lub opóźniane przez inhibitory obecne w rozpuszczalniku. Inhibicja jest ważna w wielu praktycznych zastosowaniach, np. w hamowaniu korozji metali w niepożądanych ogniwach na powierzchni metali. Stopień inhibicji może być określony dopiero po poznaniu jego mechanizmu cząsteczkowego. Autorzy wyjaśnili mechanizm inhibitowania reakcji elektrodowych przez ślady substancji organicznych i jednocześnie przedstawili oryginalną metodę badania mechanizmu inhibitowania takich reakcji, uwzględniającą utrudnienie dostępu do elektrody przez „zatłoczenie molekularne”. Zamiast dotychczasowej mało dokładnej analizy zmiany szybkości reakcji w zależności od stopnia pokrycia powierzchni elektrody przez substancję organiczną, zaproponowano analizowanie zależności stałej szybkości inhibitowanej reakcji od ułamka *wolnej powierzchni* elektrody, który precyzyjnie był regulowany przez zmianę stężenia inhibitora.

● **Była to nowa idea dotycząca inhibitowania procesów elektrodowych. Podano także oryginalną i dokładną metodę ich badania.**

Obie publikacje mają około 200 cytowań w literaturze światowej.

¹ zbgalus@chem.uw.edu.pl

1976

Adam Hulanicki¹
i Andrzej Lewenstam²

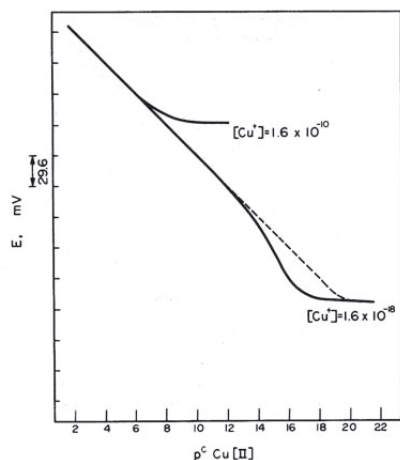
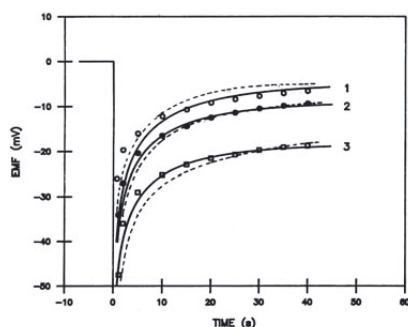
Andrzej Lewenstam



Adam Hulanicki

Na czym to polega
czyliTeoria sygnału czujników potencjometrycznych
w warunkach nierównowagi

Hulanicki A., Lewenstam A., „Diffusion-layer model for copper solid-state chalcocite membrane electrode. Sensitivity to copper(II) ions”, *Talanta*, 23,661-665 (1976); Hulanicki A., Lewenstam A., “Model for treatment of selectivity coefficients for solid-state electrodes”, *Analytical Chemistry*, 53,1401-1405 (1981); Lewenstam A., Hulanicki A. and Sokalski T.; “Response mechanism of solid-state ion-selective electrodes in the presence of interfering ions”, *Analytical Chemistry*, 59,1539-1544 (1987).



Pomiar stężeń jonów jest kluczowo ważny, np. w analizie klinicznej i środowiskowej. Pomiar elektrochemiczny jest jednym z najważniejszych. Szczególnie przydatne wtedy są tzw. elektrody jonoselektywne, o specjalnie spreparowanej powierzchni wychwytyjącej dany rodzaj jonów. Aby określić stężenie jonów, niezbędna jest podbudowa teoretyczna dotycząca istoty tego pomiaru. Opracowany model (uwzględniający zmianę zjawisk w czasie) pozwolił na zrozumienie i kontrolę sygnału przy krótkich czasach pomiaru, w bardzo niskich stężeniach jonów oraz na eliminację wpływu jonów przeszkadzających. Jest on obecnie powszechnie stosowany w zautomatyzowanych pomiarach klinicznych.

● Była to jedyna w tym czasie podbudowa teoretyczna pomiarów elektrochemicznych przy zastosowaniu elektrod jonoselektywnych.

¹ ahulan@chem.uw.edu.pl

² alewenst@abo.fi



Grzegorz Chałasiński¹,
Maciej Gutowski, Lucjan Piela
w zespole z M. Szczęśniak
i F.B. van Duijneveldtem



1987

Czapka kapitana

czyli

Jak poprawnie obliczać oddziaływanie molekuł

M. Gutowski, F.B. van Duijneveldt, G. Chałasiński, L. Piela, „The basis set superposition error in SCF calculations of intermolecular interactions”, Molecular Physics, 61 (1987) 233; G. Chałasiński, M. Gutowski, “Weak interactions between small systems – models for studying the nature of intermolecular forces and challenging problems for ab initio calculations”, Chemical Reviews, 88(1988)943; G. Chałasiński, M. Szczęśniak, “Origins of structure and energetics of van der Waals clusters from ab initio calculations”, Chemical Reviews, 94(1994)1723.

Molekuły (cząsteczki chemiczne) przyciągają się, gdy ich odległość jest duża i odpychają gdy jest ona zbyt mała. Gdyby wyłączyć te ważne siły, nasz świat nie przetrwałby nawet ułamek sekundy. Energia oddziaływania dwóch molekuł (zależy ona od ustawienia molekuł względem siebie) obliczana jest zwykle jako mała różnica dwóch bardzo dużych liczb. Można użyć porównania, że ważymy czapkę kapitana odejmując od siebie ciężar statku z kapitanem w czapce i z kapitanem bez czapki... W tych warunkach błąd wyznaczenia wagi czapki (lub wartości energii oddziaływania) może być bardzo duży. Są dwa sposoby, aby go zmniejszyć: bardzo dokładnie wyznaczyć każdą z odejmowanych od siebie wielkości (niewykonalne zwłaszcza dla większych molekuł) albo wyznaczyć je tak, że zawarte w nich błędy się (prawie) skasują i dostaniemy niemal wolny od błędu wynik. W latach 1980-tych w literaturze światowej istniał gorący spór na temat poprawności kilku alternatywnych sposobów likwidacji wspomnianego błędu (tzw. błąd superpozycji bazy). Chałasiński, Gutowski, Piela, Szczęśniak i współpracownicy pokazali jaki jest poprawny algorytm usuwania tego błędu.

● **Prace rozstrzygnęły istniejący w literaturze spór dotyczący poprawności obliczania energii oddziaływania molekuł.**

Podane publikacje mają ok. 950 cytowań w literaturze światowej.

¹ chalbie@chem.uw.edu.pl

1988



Marek Trojanowicz

Wojciech Matuszewski
i Marek Trojanowicz¹



Wojciech Matuszewski

O czujnym enzymie czyli

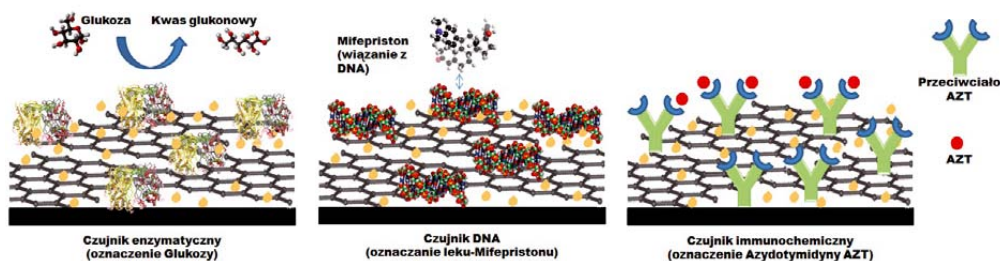
Elektrochemiczny bioczuJNIK enzymatyczny

W. Matuszewski, M. Trojanowicz, *Graphite paste based enzymatic glucose electrode for flow injection analysis, Analyst, 1123 (1988) 735-738.*

Metody elektrochemii mogą być stosowane do wykrywania różnych substancji, co umożliwia m.in. kontrolowanie środowiska naturalnego człowieka. Powszechne w układach biologicznych enzymy mogą być w chemii analitycznej zaprzężone do szczególnie selektywnego rozpoznawania substancji. W pracy opisano konstrukcję pionierskiego bioczuJNIka enzymatycznego do oznaczeń glukozy z enzymem umieszczonym w paście grafitowej z dodatkiem oleistych, hydrofobowych substancji wiążących. To niezwykle proste urządzenie może być zastosowane do diagnostyki klinicznej, wykrywania różnych zanieczyszczeń żywności i środowiska.

● Jest to przykład pionierskiego i bardzo prostego unieruchomienia enzymu, a także zastosowania takiego układu do pomiarów elektrochemicznych (z utrzymaniem aktywności katalitycznej enzymu w środowisku niewodnym).

Sama oryginalna praca ma dotychczas ok. 70 cytowań, ale w dziedzinie „carbon paste biosensors” w literaturze za ostatnie 10 lat znaleźć można ok. 700 prac dotyczących wykorzystania tego właśnie pomysłu.



¹ trojan@chem.uw.edu.pl



Ewa Górecka

Ewa Górecka¹

1989

w zespole z: A.D.L. Chandani,
Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda

Szybciej i silniej

czyli

Odkrycie

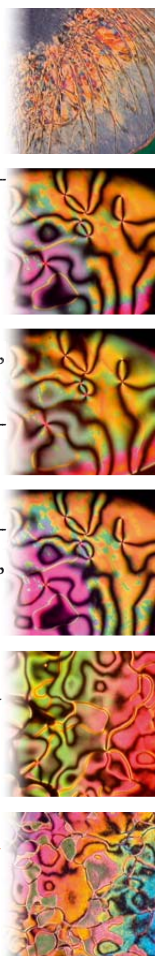
antyferroelektrycznych ciekłych kryształów

A.D.L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi and H. Takezoe, A. Fukuda 'Antiferroelectric chiral smectic phase responsible for the tristable switching in MHPOBC' *Japanese Journal of Applied Physics*, **28**, L1265, (1989).

Ciekłe kryształy to stan materii łączący płynność cieczy i regularność porządku typową dla kryształów. Możliwość sterowania strukturą, a więc i właściwościami, ciekłych kryształów przez zewnętrzne pola (elektryczne, magnetyczne) czy też mechanicznie powoduje, że są one powszechnie stosowane (np. w ekranach komputerów i telewizorów). Wiele ciekłych kryształów zbudowanych jest z wydłużonych molekuł, a molekuly te tworzą warstwy. W każdej takiej warstwie molekuly ułożone są równolegle względem siebie, a jednocześnie w poprzek warstwy, szybko obracając się wzdłuż swych długich osi. Jedynie dla pewnej grupy molekuł obserwuje się, że obrót ten może być zahamowany, co prowadzi do pojawienia się dodatkowego uporządkowania ładunków molekuł (ich momentów dipolowych w płaszczyźnie warstwy). Do chwili odkrycia znano jedynie ciekłe kryształy, które w sąsiadujących warstwach miały tak samo skierowane momenty dipolowe warstw, tj. ciekłe kryształy ferroelektryczne. Odkryto nowy typ ciekłych kryształów, w których cząsteczki ułożone są tak, że sąsiednie warstwy mają momenty dipolowe skierowane przeciwnie (ciekłe kryształy antyferroelektryczne).

● Odkryte ciekłe kryształy, umieszczone w polu elektrycznym, dają silniejszą i szybszą zmianę właściwości optycznych niż te znane wcześniej.

Prace mają ok. 500 cytowań, prace Ewy Góreckiej były cytowane ogółem ok. 1500 razy w literaturze światowej.



¹ gorecka@chem.uw.edu.pl

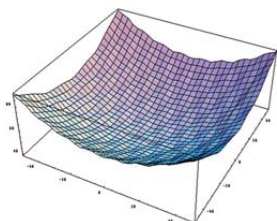


Lucjan Piela

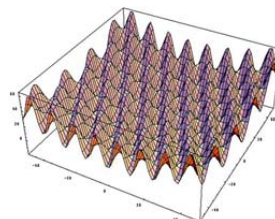
Lucjan Piela¹

1989

z zespołem: Jarosław Kostrowicki,
Harold A. Scheraga



Igła w stogu siana czyli Optymalizacja globalna



L. Piela, J. Kostrowicki, H.A. Scheraga, „On the Multiple-Minima Problem in the Conformational Analysis of Molecules. Deformation of the Potential Energy Hypersurface by the Diffusion Equation Method”, *Journal of Physical Chemistry*, 93 (1989)3339-3346.
J. Kostrowicki, L. Piela, “Diffusion Equation Method of Global Minimization. Performance of the Method for Standard Test Functions” *Journal of Optimization Theory and Applications*, 69(1991) 269-284.

Problem znalezienia optimum absolutnego (globalnego) przy obecności wielu optimów lokalnych pojawia się we wszystkich dziedzinach, zawsze jest to problem bardzo trudny. Oto przykład dotyczący chemii. Cząsteczka chemiczna, zwłaszcza duża, jest obiektem mogącym przybierać wiele stabilnych kształtów (konformacji) bez rozrywania wiązań chemicznych. W kluczowo ważnych (dla chemii i biochemii) przypadkach najważniejszą rolę odgrywa tylko jedna konformacja – ta o najniższej energii spośród astronomicznie dużej liczby innych konformacji („niepożądanych”). Problem znalezienia tej jedynej konformacji można utożsamić z poszukiwaniem najgłębszej doliny (energii) w sytuacji istnienia praktycznie nieskończonej liczby dolin o mniejszej głębokości – jest to więc „poszukiwanie igły w stogu siana”. Autorzy proponują metodę znajdowania tej najgłębszej doliny przez jednoczesną deformację całego krajobrazu (czyli optymalizowanej funkcji). Przy odpowiednio dużej deformacji, doliny „niepożądane” zaczynają masowo znikać, a ostatnim śladem pierwotnego krajobrazu jest pojedyncza dolina, w korzystnym przypadku, ślad minimum globalnego. Okazało się, że w wielu przypadkach metoda znajduje minimum globalne w krótkim czasie.

● Jest to pierwsza praca w matematyce stosowanej upraszczająca funkcję optymalizowaną przez jej globalną deformację.

Praca ma 210 cytowań, prace profesora Lucjana Piela cytowane są ok. 2000 razy w literaturze światowej.

¹ piela@chem.uw.edu.pl

1990

Małgorzata Ciszowska,
Mikołaj Donten, Wojciech Hyk,
Aleksander Jaworski, Marcin Pałys
i Zbigniew Stojek¹

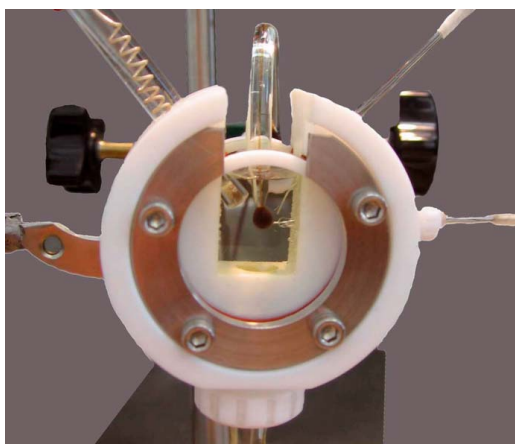


Zbigniew Stojek

Mikroelektrody

M. Ciszowska, M. Penczek, Z. Stojek, Electroanalysis, 2(1990)203-7; M. Ciszowska, Z. Stojek, J. Osteryoung, Anal.Chem., 62(1990)349-53; M. Ciszowska, Z. Stojek, S. Morris and J. Osteryoung, Anal.Chem., 64(1992) 2372-7; M. Ciszowska, M. Donten, Z. Stojek, Anal.Chem., 66(1994)4112-5; W. Hyk, Z. Stojek, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 577-84; A. Jaworski, M. Donten, Z. Stojek, J.G. Osteryoung, Anal. Chem. 71 (1999) 167-173; W. Hyk, Z. Stojek, Anal. Chem. 74 (2002) 4805-4813; A.M. Nowicka, M. Donten, M. Palys, Z. Stojek Z, Anal. Chem. 77 (2005) 5174-5181.

Każde ogniwo ma przynajmniej dwie elektrody. Między elektrodami przepływa prąd elektryczny. Gdy elektrodę miniaturyzujemy (a jest to przydatne w wielu ważnych dziedzinach), warunki jej funkcjonowania bardzo się zmieniają. Aby interpretować w takich nowych warunkach wyniki pomiarów, musi się mieć teorię zachodzących procesów. Takiej teorii mikroelektrod dla części warunków nie było i autorzy ją stworzyli. Okazało się wtedy, że można było rozszerzyć pole zastosowań mikroelektrod na obszary dotychczas niedostępne (np. środowiska niejonowe) i obszary, w których



elektroanaliza słabo sobie dotychczas radziła. Zaproponowano nowe metody i procedury analityczne, a także odkryto nowe zjawiska chemiczne (np. tworzenie tzw. cieczy jonowych przy powierzchni mikroelektrod).

- Jest to jedno z pierwszych w literaturze światowej tak znaczne ulepszenie mikroelektrod i zwiększenie zakresu ich stosowalności.

¹ stojek@chem.uw.edu.pl

1990

Magdalena Maj-Żurawska¹
i Andrzej Lewenstam²



Krew i magnez

czyli

Analizator do oznaczania magnezu we krwi

Maj-Żurawska M., Lewenstam A., „Fully automated potentiometric determination of ionized magnesium in blood serum”. *Anal. Chim. Acta*, (1990) **236**, 331-335; Lewenstam A., Maj-Żurawska, Blomqvist N., Ost J. „Ionized magnesium – A new parameter in clinical analysis”. *Clin. Chem. Enzym. Comms.* (1993) **5**, 95-103.

Zawartości sodu, potasu, wapnia i magnezu we krwi są znanymi od dawna parametrami świadczącymi o stanie zdrowia człowieka. W ostatnich dekadach XX wieku stwierdzono, że w przypadku wapnia i magnezu istotne znaczenie ma fakt, w jakiej postaci pierwiastki występują we krwi – zjonizowanej czy związanej z innymi substancjami. Zastosowanie w analizie elektrod jonoselektywnych umożliwiło łatwe oznaczanie tzw. zjonizowanego magnezu. Autorzy określili parametry i zaproponowali konstrukcję aparatu, który pozwala na seryjne oznaczanie tego parametru, podobnie jak oznacza się zawartości pozostałych metali. Oznaczenie zjonizowanego magnezu w surowicy krwi jest ważne w bardzo wielu schorzeniach, m.in. przy zaburzeniach systemu trawiennego oraz przy zawałach serca.

● Opracowano zasady działania i zaproponowano konstrukcję analizatora do oznaczania zawartości zjonizowanego magnezu w surowicy krwi. Parametr ten jest ważnym czynnikiem diagnostycznym w chorobach serca i układu trawiennego.



¹ mmajzur@chem.uw.edu.pl

² Andrzej.Lewenstam@abo.fi

1991

Krystyna Samochocka

w zespole: K. Kukulski, J. Liniecki,

D. Brykalski, J. Kapuściński



Krystyna Samochocka

Sygnaly z wątroby

czyli

Preparat scyntygraficzny do diagnostyki wątroby i układu żółciowego

*K. Kukulski, J. Liniecki, D. Brykalski, K. Samochocka, J. Kapuściński, „Lymphoma staging using $^{169}\text{Yb-cis-Dichlorodimethionineplatinum}$ as an oncophilic agent”, *European Journal of Nuclear Medicine*, 18(1991)682.*

Autorka zsyntezowała preparat o specyficznym powinowactwie do niektórych tkanek biologicznych. 1) HEPIDA – związek kompleksowy pochodnej kwasu octowego i krótkożyciowego promieniotwórczego izotopu technetu. HEPIDA zastosowana w badaniach scyntygraficznych w medycynie pozwala na diagnostyczną ocenę układu wątroba - drogi żółciowe - woreczek żółciowy. HEPIDA uzyskała świadectwo leku i została wdrożona do produkcji w Polsce (chroniona patentami Polski, Belgii, Anglii, Francji, Włoch, Szwajcarii, Niemiec, Węgier, Kanady, USA i Japonii). 2) Znana w onkologicznej chemioterapii cis-platyna została strukturalnie zmodyfikowana przez utworzenie kompleksu z D-metioniną (aminokwas) i wprowadzenie radioaktywnego izotopu iterbu. W ten sposób uzyskano radiofarmaceutyk z chemioterapeutyka. Zsyntezowany kompleks wykazał powinowactwo do nowotworów płuc i węzłów chłonnych.

● Zsyntezowano nowy lek przydatny w diagnostyce dróg żółciowych i potencjalny radiofarmaceutyk do diagnostyki i radioterapii nowotworów złośliwych.

1992

Zbigniew Wielogórski



Władysław J. Rodewald
i Zbigniew Wielogórski¹



Władysław J. Rodewald

Sprawy sercowe czyli Molsidomina – lek na chorobę wieńcową

W 1981 roku została podpisana umowa pomiędzy Uniwersytetem Warszawskim i Warszawskimi Zakładami Farmaceutycznymi (wówczas Polfa). W jej ramach opracowano oryginalną metodę otrzymywania substancji Molsidomina, aktywnego składnika generycznego leku o tej samej nazwie. Badania prowadzone przez autorów w zwiększającej się skali wieloetapowej syntezy doprowadziły do opracowania technologii otrzymywania Molsidominy w ilości pozwalającej na rozpoczęcie przez Warszawskie Zakłady Farmaceutyczne prac nad formą leku. W 1992 roku została podpisana umowa wdrożeniowa, w ramach której autorzy metody syntezy przez trzy lata sprawowali nadzór autorski na produkcją substancji Molsidomina. Lek wprowadzono do aptek w połowie 1993 roku, obecnie jest on dostępny jako Molsidomina 2 mg, Molsidomina 4 mg i Molsidomina Prolongatum 8 mg. Część produkcji przeznaczona jest na eksport do Bułgarii, na Słowację, Ukrainę, Litwę i Białoruś.

Molsidomina rozszerza naczynia tętnicze i znosi skurcz tętnic wieńcowych. Zmniejsza zapotrzebowanie serca na tlen oraz obciążenie serca, co daje lepszą tolerancję wysiłku oraz zmniejsza częstość występowania bólów wieńcowych.

Wskazania do stosowania leku Molsidomina WZF:

- zapobieganie i leczenie objawów dławicy piersiowej,
- niewydolność wieńcowa,
- poprawa tolerancji wysiłku u pacjentów z chorobą niedokrwienną serca.

● Zsyntetyzowano i wdrożono do produkcji lek na chorobę wieńcową. Lek jest dostępny w Polsce i w aptekach kilku innych krajów.



¹ zawiel@chem.uw.edu.pl

1993

Andrzej Leś¹,
Ludwik Adamowicz
i Wojciech Rode



Andrzej Leś

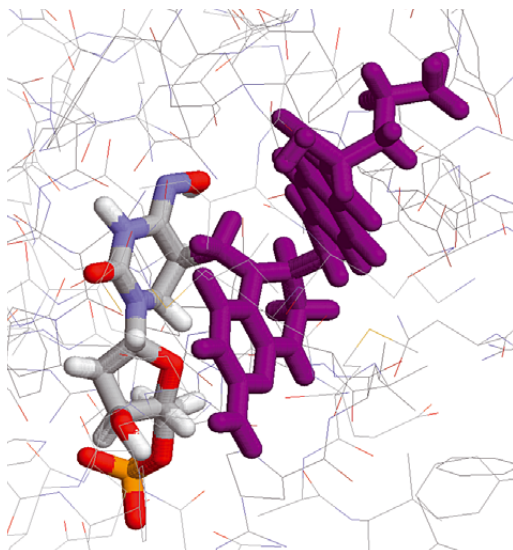
Jak klucz do zamka czyli Przewidywanie molekularnej budowy inhibitora syntazy tymidylanowej

Leś A., Adamowicz L. and Rode W., "Structure and conformation of N^4 -hydroxycytosine and N^4 -hydroxy-5-fluoro-cytosine. A theoretical *ab initio* study." *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Gene Structure and Expression* 1173(1): 39-48 (1993).

Białko zwane syntazą tymidylanową (enzym) pełni w organizmie człowieka funkcję molekularnej fabryki umożliwiającej syntezę DNA dla nowych komórek, w tym, niestety, także komórek nowotworowych. Te ostatnie potrzebują jej więcej, bo rozwijają się szybciej, niż komórki zdrowe. W wypadku choroby nowotworowej działanie tego enzymu należałoby więc hamować (inhibicja). Obliczenia teoretyczne pozwoliły

przewidzieć budowę efektywnego inhibitora, który blokuje centrum aktywne enzymu, spowalniając w ten sposób wzrost komórek. Teoretyczne przewidywania miejsca przyłączenia inhibitora i jego struktury znalazły eksperymentalne potwierdzenie 10 lat później (Jarmuła A., Rypniewski W.R., Felczak K., Rode W., *Structural Chemistry* 16(5): 541-549 (2005)).

● Obliczenia kwantowe umożliwiły przewidzenie struktury inhibitora ograniczającego rozrost komórek nowotworowych.



¹ ales@chem.uw.edu.pl

1994



Bogumił Jeziorski¹,
Robert Moszyński,
Krzysztof Szalewicz

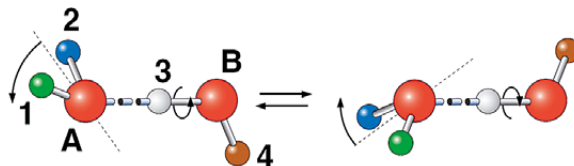


Dlaczego to wszystko się jeszcze trzyma czyli Sformułowanie kwantowej teorii oddziaływań międzycząsteczkowych

B. Jeziorski, R. Moszyński, and K. Szalewicz, "Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes", *Chemical Reviews*, **94**, 1887-1930 (1994).

Oddziaływania międzymolekularne odgrywają ogromną rolę – bez nich nie istniałyby ani ciecze, ani ciała stałe (także żywe organizmy). Obliczenie energii wzajemnego oddziaływania cząsteczek chemicznych jest bardzo trudne, bo energia ta jest wypadkową subtelnych efektów kwantowych. Autorzy sformułowali teorię, znaną w literaturze jako Symmetry Adapted Perturbation Theory (SAPT), pozwalającą na bezpośrednie obliczenie energii oddziaływania i w pełni uwzględniającą kwantową naturę oddziałujących układów. SAPT dostarcza przejrzystej fizycznej interpretacji energii oddziaływania i jest także używany w celu zrozumienia związku między siłą oddziaływania międzycząsteczkowego a właściwościami oddziałujących cząsteczek. Metodą SAPT uzyskano dokładne charakterystyki oddziaływania dla wielu molekuł, w tym tak ważnych jak molekuły wody czy molekuły zasad nukleinowych DNA.

● Rozwinięta teoria i wytworzone na jej podstawie programy komputerowe są wykorzystywane w setkach laboratoriów na całym świecie.



Prezentowana praca ma około 600 cytowań w literaturze naukowej, a prace autorów na temat SAPT cytowane były do tej pory ponad 5000 razy.

¹ jeziorsk@chem.uw.edu.pl



Piotr Cieplak¹

1995

w zespole z W.D. Cornell, C.I. Bayly,
I.R. Gould, K.M. Merz, Jr.,
D.M. Ferguson, D.C. Spellmeyer, T. Fox,
J.W. Caldwell i P. A. Kollman

Sztuka zginania

czyli

Jak zmienia się energia molekuly, gdy zmienimy jej kształt

W. D. Cornell, Piotr Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, Jr., D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, „A second-generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules”, *Journal of the American Chemical Society*, 117 (1995)5179-5197.



We wszystkich teoretycznych opisach cząsteczek chemicznych bardzo ważna jest zależność wewnętrznej energii cząsteczki od jej kształtu geometrycznego (konformacji). Zależność tę można uzyskać z obliczeń kwantowych, ale w przypadku bardzo dużych cząsteczek są one niewykonalne z powodu zbyt długich czasów takich obliczeń. Praca dotyczy znalezienia takiego uproszczonego wyrażenia matematycznego (tzw. pole siłowe) na energię cząsteczek organicznych, aby wspomnianą zależność uzyskać z dobrą dokładnością, szybko (bez wykonywania obliczeń kwantowych) i wyłącznie ze znajomości położenia atomów w przestrzeni. Praca dotyczy ważnych w biologii cząsteczek.

● Praca ma rekordową liczbę cytowań (ponad 4570), co stawia ją wśród kilku najczęściej cytowanych prac w dziedzinie chemii, jakie dotychczas na świecie opublikowano.

¹ piotr_cieplak@yahoo.com



Tomasz Sokalski¹

1997

i Ernö Pretsch

Przykręć kran czyli Radykalne obniżenie granicy wykrywalności jonów

T. Sokalski, E. Pretsch “Low detection limit ion selective membrane electrodes”. U.S. Patent 6,126,801. T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl, E. Pretsch E. “Large Improvement of the Lower Detection Limit of Ion-Selective Polymer Membrane Electrodes”, *Journal of the American Chemical Society* 1997; **119**: 11347-11348.

Elektrody jonoselektywne umożliwiają łatwy, tani i szybki pomiar stężeń jonów, np. w analizie klinicznej i środowiskowej. Typowa granica wykrywalności dla tego typu sensorów to 0,1 miligrama na litr roztworu. Autorzy, wyciągając wnioski z modelu warstwy dyfuzyjnej Lewenstama i Hulanickiego [1,2], założyli że granica wykrywalności jest pogarszana przez transport („wyciek”) jonu głównego przez membranę. Idea wynalazku była prosta: *jak cieknie, to przykręć kran*. Skonstruowano elektrodę z drastycznie obniżonym stężeniem jonu głównego w roztworze wewnętrznym („przykręconym kranem”). Okazało się, że ta elektroda miała bardzo znacznie obniżoną granicę wykrywalności.

● Obniżono granicę wykrywalności jonów 1 milion razy, do ultraniskich stężeń.

Publikacja ma 216 cytowań w literaturze światowej.

¹ Tomasz.Sokalski@abo.fi

1998

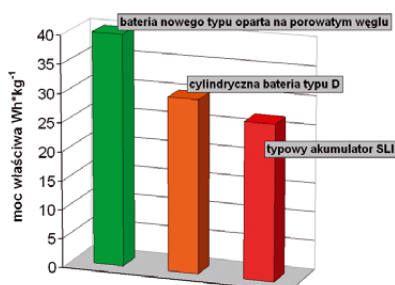
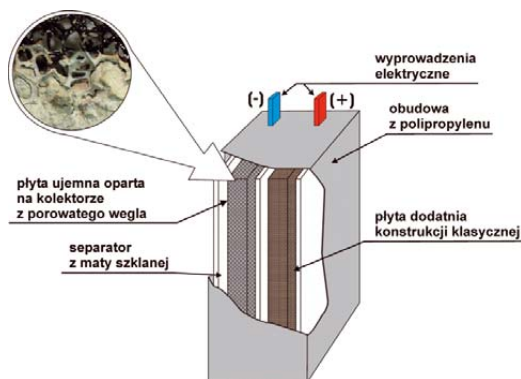
Andrzej Czerwiński¹



Co mocniej kręci czyli Nowy hybrydowy akumulator

A. Czerwiński, M. Żelazowska, "Electrochemical Behavior of Lead Dioxide Deposited on Reticulated Vitreous Carbon (RVC)", *Journal of Power Sources*, , 64, 29-34 (1997),
Patenty PL: 167796, 178258, 180939.

W dostępnych na rynku akumulatorach masa czynna w postaci ołowiu (elektroda ujemna) lub tlenku ołowiu (elektroda dodatnia) jest osadzana na nośniku w postaci kratki ze stopu ołowiu. Kratka ta nie bierze udziału w procesach elektrodowych zwiększając znacznie i niepotrzebnie ciężar akumulatora. W naszym rozwiązaniu konstrukcyjnym zamiast kratki ołowianej zastosowano w płycie akumulatora porowaty przewodzący węgiel szklisty (materiał bardzo lekki) pokryty ołowiem. Uzyskano wysoką pojemność elektryczną (ok. 35% wyższą niż produkty renomowanych firm, VARTA, EXIDE), niezawodność funkcjonowania, możliwość poboru dużych prądów i niski koszt produkcji.



● Oznacza to możliwość zastosowania nowego akumulatora m.in. jako napędu w samochodach elektrycznych i hybrydowych.

¹ aczerw@chem.uw.edu.pl

1998

Joanna Sadlej¹

w zespole: U. Buck, I. Ettischer,
M. Melzer, V. Buch



Joanna Sadlej

Co zobaczylibyśmy w kropli wody czyli Stabilne struktury cząsteczek wody

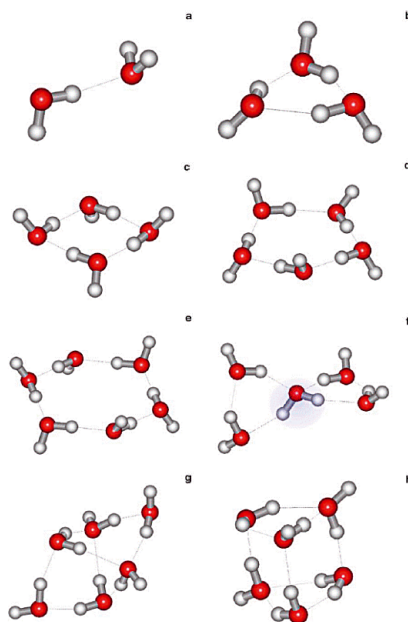
U. Buck, I. Ettischer, M. Melzer, V. Buch, J. Sadlej, *Structure and Spectra of Three-Dimensional $(H_2O)_n$ Clusters, $n=8,9,10$. Physical Review Letters*, **80**, 2578-2582, (1998);
J. P. Devlin, N. Uras, J. Sadlej, V. Buch, *Discrete stages in the solvation and ionization of hydrogen chloride adsorbed on ice particles, Nature*, **417**, 269-271, (2002).

„Tak naprawdę nikt nie rozumie struktury wody” (P. Ball, *Science*, 2008, 452, 292), choć wszyscy ją dobrze znamy. Znamy jej wiele anomalnych właściwości, np. maksimum gęstości w 4°C i wiemy, że jeziora, morza i oceany dlatego zamarzają od góry, umożliwiając w ten sposób utrzymanie życia w głębinach wodnych. Skoro nie umiemy poznać struktury ciekłej wody, może zacząć badać formacje powiązanych cząsteczek wody w stanie gazowym?

● Odkryto, za pomocą metod modelowania komputerowego, bardzo stabilne struktury ośmiu, dziewięciu i dziesięciu oddziałujących cząsteczek wody. Istnienie takich struktur potwierdza doświadczenie.

Publikacja (1) ma 203, publikacja (2) ma 104 cytowania; publikacje Joanny Sadlej były cytowane ogółem 1826 razy w literaturze światowej.

¹ sadlej@chem.uw.edu.pl



1999

Rafał R. Siciński¹

w zespole: Kato L. Perlman,

Heinrich K. Schnoes,

Hector F. DeLuca, Jean M. Prahl



Rafał R. Siciński

Lek na osteoporozę

K.L. Perlman, R.R. Siciński, H.K. Schnoes, H.F. DeLuca. 1 α ,25-Dihydroxy-19-nor-vitamin D₃, a novel vitamin D-related compound with potential therapeutic activity. Tetrahedron Lett. 1990, 31, 1823-1824, H.F. DeLuca, H.K. Schnoes, K.L. Perlman, R.R. Siciński. J.M. Prahl, 19-Nor-vitamin D compounds for use in treating hyperparathyroidism. U.S. Pat. No. 5,246,925 (21 Sep 1993), H.F. DeLuca, H.K. Schnoes, K.L. Perlman, R.R. Siciński, J.M. Prahl. 19-Nor-vitamin D compounds. U.S. Pat. No. 5,587,497 (24 Dec 1996).

Praca dotyczy poszukiwania zmodyfikowanych witamin D o silnym i wybiórczym działaniu biologicznym, stwarzających nadzieję na ich zastosowanie w medycynie (jako leki przeciw osteoporozie oraz antynowotworowe). Zaprojektowano i otrzymano analogi hormonu witaminowego (związki te nazwane zostały „19-norwitaminami D”). Analogi te charakteryzują się zwiększoną i bardziej selektywną czynnością biologiczną, są również trwalsze oraz łatwiejsze do syntezy. Amerykańska Agencja ds. Żywności i Leków (FDA) zatwierdziła w 1998 r. zastosowanie jednej z zsyntetyzowanych 19-norwitamin jako dożylnego leku podawanego dializowanym pacjentom z chroniczną niewydolnością nerek.

● Zsyntetyzowany lek, o nazwie Zemplar®, przeciwdziałający osteoporozie wtórnej, stosowany jest powszechnie w leczeniu USA. W kwietniu 1998 r. witamina ta została uznana przez hiszpańską firmę Prous Science za „Molecule of the month”.



¹ rasici@chem.uw.edu.pl



Mikołaj Donten¹,
Henrikas Cesiulis,
Tomasz Gromulski, Rafał Maciąg
i Zbigniew Stojek²

2000



Szlachetna stal

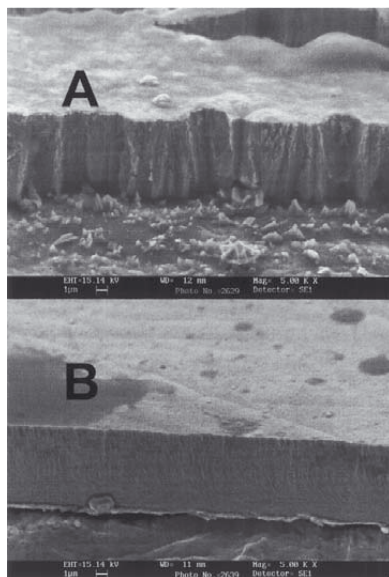
czyli

Utwardzenie i uszlachetnienie powierzchni stali

Donten M., Cesiulis H., Stojek Z., Electrochim. Acta, 45 (2000) 3389-3396.

W chemii stan szklisty substancji oznacza ciało stałe, w którym panuje totalny nieporządek położeń atomów. Stopy metali występujące w postaci szklistej charakteryzują się wyjątkowymi, często bardzo pożądanymi, właściwościami użytkowymi. Autorzy opracowali metodę galwanicznego uszlachetniania powierzchni ciał stałych szklistą warstwą metalu. Wykazali przy tym, że już bardzo cienka powłoka (grubości kilku tysięcznych milimetra) zabezpiecza materiał przed zużyciem mechanicznym i korozją. Ze względu na skład i sposób wytwarzania powłoki te są znacznie przyjaźniejsze dla środowiska niż powłoki dotychczas stosowane (z tzw. twardego chromu). Największym osiągnięciem zespołu jest opracowanie pokrycia stali bardzo cienką, dobrze przyczepną warstwą stopu (nikiel/żelazo/wolfram), która znacznie poprawia twardość powierzchni, jej wygląd i odporność na korozję.

● Otrzymano ultracienkie i bardzo twarde powłoki metali, twardsze niż znane dotychczas.



¹ donten@chem.uw.edu.pl

² stojek@chem.uw.edu.pl

2000



Robert Koncki¹
i Stanisław Głąb



Czysta krew czyli Biosensory do kontroli hemodializy

Koncki R., Radomska A., Głąb S. „Bioanalytical flow-injection system for control of hemodialysis adequacy”. *Anal. Chim. Acta*, (2000) **418**, 213-224.; Radomska A., Koncki R., Pyrzyńska K., Głąb S. „Bioanalytical system for control of hemodialysis treatment based on potentiometric biosensors for urea and creatinine”. *Anal. Chim. Acta*, (2004) **523**, 193-200; Koncki R., „Analytical aspects of hemodialysis”, *Trends Anal. Chem.*, (2008) **27**, 304-314.

Współczesna medycyna, a szczególnie diagnostyka medyczna, odwołuje się do wyników analiz chemicznych. Autorzy zmodyfikowali elektrody jonoselektywne, przez unieruchomienie na ich powierzchni specyficznych enzymów, otrzymując biosensory do oznaczania mocznika i kreatyniny. Oznaczenia można przeprowadzać w sposób ciągły podczas hemodializy (pozaustrojowego oczyszczania krwi z toksycznych produktów przemiany materii). Hemodializa jest terapią ratującą życie osobom cierpiącym na schyłkową niewydolność nerek.

- Opracowana metoda umożliwia kontrolę poprawności przebiegu hemodializy oraz stanu zdrowia pacjentów uremicznych.

¹ rkoncki@chem.uw.edu.pl

2000

Paweł J. Kulesza¹,

Zbigniew Galus, Marcin A. Malik,

Jadwiga Stroka, Piotr Wrona,

Krzysztof Miecznikowski, Iwona Rutkowska,

Anna Dobrzaniecka, Magdalena Skunik



Paweł J. Kulesza

Chemiczne czujniki

czyli

Wielocentrowe cyjanometalany – układy o unikatowych właściwościach magnetycznych

P.J. Kulesza, M.A. Malik, K. Miecznikowski, S. Zamponi, R. Marassi, Electrochemical Charging, Countercation Accommodation, and Spectrochemical Identity of Microcrystalline Solid Cobalt Hexacyanoferrate, Journal of Physical Chemistry B (ACS), 102, 1870 (1998); M.A. Malik, K. Miecznikowski, P.J. Kulesza, Quartz crystal microbalance monitoring of mass transport during redox processes of cyanometallate modified electrodes: complex charge transport in nickel hexacyanoferrate films, Electrochimica Acta (Elsevier), 45, 3777 (2000).

Atomy żelaza i kobaltu w związkach chemicznych tracą czasem dwa elektrony, a czasem trzy elektrony (na rzecz innych atomów molekuly). Do tego w każdym z tych swoich dwóch stanów naładowania elektrycznego są małymi magnesami (o dwóch możliwych siłach). Można wtedy myśleć o sterowaniu tymi właściwościami atomów. Na przykład przez interwencję chemiczną lub fizyczną z zewnątrz można dokonać przeniesienia elektronu między centrami metalicznymi w cząsteczce. Odpowiada to zmianie właściwości związku chemicznego, np. zmianie koloru substancji. Zespół odkrył charakterystyczną strukturę przestrzenną tych związków chemicznych (warstwową z molekularnymi wnękami) i wyjaśnił jak zachodzi wspomniany transport elektronów oraz towarzyszący mu transport jonów. Za pomocą światła lub przykładając napięcie elektryczne można sterować właściwościami magnetycznymi (tworzenie „silnych lub słabych magnesów”) i optycznymi (kolorem) substancji.

● **Badania otwierają możliwość produkcji przełączników molekularnych (czujników), pożądaných w przemyśle elektronicznym i ochronie środowiska. Praca druga została wyróżniona przez International Society of Electrochemistry.**

Cykl kilkunastu prac w tej dziedzinie ma liczbę cytowań przekraczającą 1200.

¹ pkulesza@chem.uw.edu.pl



Sławomir Sęk,
Aleksandra Misicka
i Renata Bilewicz¹

2000



Na tropie biegnącego elektronu

czyli

Ścieżki transportu elektronów w warstwach molekularnych

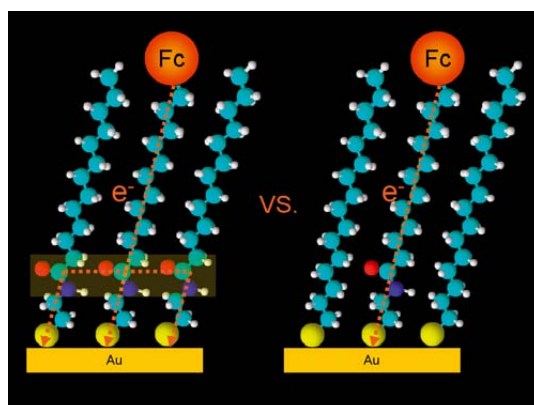
S. Sęk, A. Misicka, R. Bilewicz, "Effect of interchain hydrogen bonding on electron transfer through alkanethiol monolayers containing amide bonds", *Journal of Physical Chemistry, B* 104 (2000) 5399-5402.

Sek S, Palys B, Bilewicz R, "Contribution of intermolecular interactions to electron transfer through monolayers of alkanethiols containing amide groups", *Journal of Physical Chemistry, B* 106(2002)5907-5914.

W podstawowych procesach biologicznych (np. cyklu oddechowym i fotosyntezie) istotną rolę odgrywa transport elektronów. Rolę „przewodnika prądu” przyjmują białka i peptydy tworzące swoiste ścieżki dla transportowanego ładunku. Jak wykazali autorzy prezentowanej pracy, warunki te można częściowo odtworzyć w odpowiednio zaprojektowanym układzie modelowym – pojedynczej warstwie molekularnej, w której poprzecznie ułożone są charakterystyczne dla białek i peptydów grupy amidowe. Powstanie sieci wiązań wodorowych łączących te grupy powoduje zmianę szybkości przeniesienia elektronów.

● Praca ta zapoczątkowała badania nad peptydowymi warstwami przewodzącymi prąd elektryczny.

Obie prace mają ok.100 cytoowań w literaturze.



¹ bilewicz@chem.uw.edu.pl

2001 Bohdan Korybut-Daszkiewicz¹

(ICHO PAN),

Agnieszka Więckowska,

Renata Bilewicz²,

Sławomir Domagała i Krzysztof Woźniak³



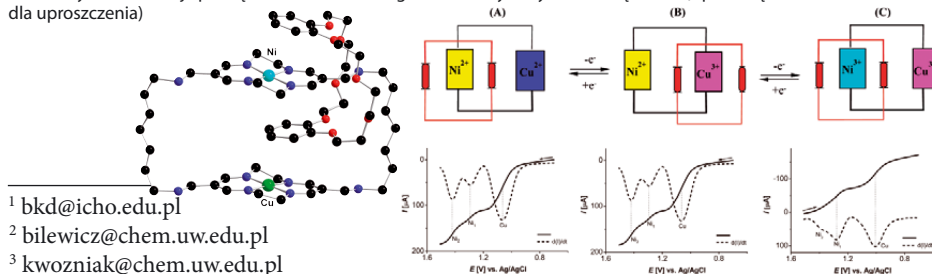
Maszyna molekularna

B. Korybut-Daszkiewicz, A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, "An Electrochemically Controlled Molecular Shuttle", *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 43 (2004) 1668 -1672; B. Korybut-Daszkiewicz, A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, "Novel [2]Catenane Structures Introducing Communication Between Transition Metal Centers via $\pi\cdots\pi$ Interactions", *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 9356-9366.

Natura stworzyła wyrafinowane mechanizmy chemiczne umożliwiające wykonywanie w organizmie (na poziomie molekularnym) określonych funkcji. Jednym z wyzwań chemii XXI wieku jest stworzenie przez człowieka złożonych cząsteczek chemicznych, „maszyn molekularnych”, zdolnych do wykonywania podobnych funkcji w zaplanowany i kontrolowany sposób, co jest ważne dla m.in. medycyny czy elektroniki przyszłości. W pracy tej opisana została cząsteczka złożona z dwóch fragmentów molekularnych w formie „nanizanych na siebie” molekularnych pierścieni. Pierścienie nie mogą się rozłączyć, ale mogą poruszać się względem siebie pod wpływem bodźców zewnętrznych, takich jak przyłożony potencjał elektryczny. Jest to więc przykład elektrochemicznie włączanego ruchu wewnątrz złożonej molekuly: możemy w kontrolowany sposób uzyskiwać i zmieniać trzy stany tego układu molekularnego.

● Zsyntezowano i sprawdzono trójpozycyjny przełącznik molekularny – jeden z pierwszych przykładów maszyn molekularnych.

Schematyczna ilustracja przełącznika molekularnego oraz rzeczywisty kształt cząsteczki (z pominięciem atomów wodoru dla uproszczenia)



¹ bkd@icho.edu.pl

² bilewicz@chem.uw.edu.pl

³ kwozniak@chem.uw.edu.pl

2002

Paweł J. Kulesza¹,

Marcin A. Malik, Małgorzata Chojak,

Krzysztof Miecznikowski,

Katarzyna Karnicka, Adam Lewera,

Aneta Kolary-Żurowska, Artur Żurowski,

Piotr J. Barczuk, Beata Baronowska, Sylwia Żołądek



Paweł J. Kulesza

Chemiczne sieci

czyli

Nanocząstki metali szlachetnych sprzężone ze sobą przez sieć polimeru

F.P. Zamborini, M.C. Leopold, J.F. Hicks, P.J. Kulesza, M.A. Malik, R.W. Murray, "Electron hopping conductivity and vapor sensing properties of flexible network polymer films of metal nanoparticles", *Journal of American Chemical Society*, 124 (2002) 8958-8965; P.J. Kulesza, M. Chojak, K. Karnicka, K. Miecznikowski, B. Palys, A. Lewera, A. Wieckowski, "Network Films Composed of Conducting Polymer-Linked and Polyoxometallate-Stabilized Platinum Nanoparticles", *Chemistry of Materials (ACS Journal)*, 16 (2004) 4128-4134; J.M. Macak, P.J. Barczuk, H. Tsuchiya, M.Z. Nowakowska, A. Ghicov, M. Chojak, S. Bauer, S. Virtanen, P.J. Kulesza, P. Schmuki, "Self-Organized Nanotubular TiO₂ Matrix as Support for Dispersed Pt/Ru nanoparticles: Enhancement of the Electrocatalytic Oxidation of methanol", *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 1417-1422.

Istnieją metody przygotowywania cząstek metalu (platyna, ruten, złoto) tak małych, że na odcinku 1 metra zmieści się ich miliard (tzw. nanocząstki). Podjęto próbę umieszczenia takich nanocząstek w sieci z nici polimeru (polimery przewodzące prąd elektryczny lub zbudowane z tlenków metali). Ta sieć ma dwa cele: utrzymywać (stabilizować) całą strukturę oraz zapewniać przesyłanie ładunku elektrycznego między nanocząstkami. Sieci oplatające nanocząstki metali szlachetnych mogą wykazywać działanie katalityczne (ułatwiają np. ważną reakcję przekazania elektronów do cząsteczki tlenu), a także potrafią wyłapywać z otoczenia pewne szczególne cząsteczki chemiczne, co jest sygnalizowane przez odpowiednią zmianę właściwości układu („elektronowy nos”).

● Była to pierwsza w literaturze koncepcja „usieciowienia” nanocząstek metalu przez nici polimeru.

Podane prace były cytowane ok. 400 razy.

¹ pkulesza@chem.uw.edu.pl

2003 Andrzej Huczko¹, Hubert Lange, Michał Bystrzejewski



Hubert Lange



Zdjęcie SEM
oczyszczonych
nanowłókien
węglika
krzemu



Andrzej Huczko



Michał Bystrzejewski

Nanodrut czyli Szybka synteza jednowymiarowego węglika krzemu

Huczko A., Lange H., Chojecki G., Cudziło S., Zhu Y.-Q., Kroto H. W., Walton D.R.M. „Synthesis of novel nanostructures by metal-polytetrafluoroethene thermolysis”, *J. Phys. Chem. B* (2003) **107**, 2519; Huczko A., Bystrzejewski M., Lange H., Fabianowska A., Cudziło S., Panas A., Szala M. „Combustion synthesis as a novel method for production of 1-D SiC nanostructures”, *J. Phys. Chem. B* (2005) **109**, 16244; Rummeli M., Adebimpe D.B., Borowiak-Palen E., Gemming T., Ayala P., Iannides N., Pichler T., Huczko A., Cudziło S., Knupfer M., Buechner B. “Hydrogen activated axial inter-conversion in SiC nanowires”, *J. Solid State Chem.* (2009) **182**, 602.

W nanomateriałach umiemy tworzyć i zmieniać struktury tak małe, że na 1 metrze mieści się ich miliard. Są więc one pomocne w miniaturyzacji urządzeń technicznych, a poza tym ich właściwości są szczególne, inne niż dla tej samej substancji niemającej nanostruktury. Węgiel krzemu (SiC) jest szeroko stosowany w przemyśle ze względu na szczególne właściwości fizykochemiczne (wysoka twardość i wytrzymałość mechaniczna, wysoka odporność chemiczna i termiczna) oraz elektronowe (półprzewodnik szerokopasmowy). Nanowłókna tej substancji, których znane literaturowo metody otrzymywania są energo- i czasochłonne, mają dodatkowe, niezwykle właściwości elektronowe i mechaniczne (łatwość uwalniania elektronów w polu elektrycznym, wysokie przewodnictwo cieplne oraz luminescencję), co rozszerza zakres potencjalnych zastosowań. Opracowano (przy współudziale prof. S. Cudziło z WAT-u) nową metodę produkcji nanowłókien SiC wykorzystując syntezę spaleniową – prostą, szybką, samopodtrzymującą się termicznie reakcję silnego reduktora (krzem) z utleniaczem (przykładowo teflon). Metoda pozwala na uzyskiwanie makroilości nanowłókien (średnica ok. 0,00001 milimetra, długość ok. 0,01 milimetra) węglika krzemu o wysokiej czystości (rzędu 98%). Badane są obecnie potencjalne zastosowania syntezowanych nanowłókien SiC.

● Jest to pierwsza opisana w literaturze szybka synteza nanostruktur jednowymiarowych.

¹ ahuczko@chem.uw.edu.pl



Zbigniew Rogulski¹ i Andrzej Czerwiński²

2003



Złote baterie czyli Nowa generacja ogniw cynkowo-węglowych

Z. Rogulski, A. Czerwiński, "New generation of zinc-manganese cells", *J. New Materials for Electrochem. Systems*, 9, 333-338, 2006. Patenty PL- 185542 oraz 195959.

Najpopularniejsza bateria cynkowo-węglowa ma w swojej centralnej części główny kolektor prądu: pręt wykonany z przewodzącego węgla. W trakcie użytkowania w ogniwie powstają nierozpuszczalne osady, które znacznie obniżają jego parametry. Nowatorskie rozwiązanie konstrukcyjne polegało m.in. na zastosowaniu *porowatego* węgla jako kolektora prądu. W tym rozwiązaniu niekorzystne zjawiska, jak np. powstawanie nierozpuszczalnych osadów, zachodzą jedynie w ograniczonej przestrzeni kolektora, co znacznie zmniejsza ich negatywny wpływ na pracę ogniwa.

- Wyprodukowano serię pilotową ogniw nowej generacji charakteryzujących się lepszymi parametrami pracy oraz o 20% większej pojemności niż oferowane przez znane firmy (jak np. VARTA, Panasonic, Philips). Bateria uzyskała uznanie światowych ekspertów – przyznano 2 złote medale w Genewie i Malezji oraz 5 srebrnych na międzynarodowych wystawach technologii i wynalazków.



¹ zrogul@chem.uw.edu.pl

² aczerw@chem.uw.edu.pl



Barbara Wagner
i Ewa Bulska¹

2003

Chemik ratuje zabytki kultury

Wagner B., Bulska E., "Towards a new conservation method for ancient manuscripts by inactivation of iron via complexation and extraction", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 1148-1153 (2003).

Zastosowanie najnowocześniejszych technik chemii analitycznej pozwala na diagnozę zagrożeń dla dzieła sztuki, a następnie na opracowanie scenariusza ratowania zabytkowego obiektu. Przykładem jest zidentyfikowanie składu chemicznego średniowiecznego atramentu i przyczyny rozpadu XVI-wiecznych rękopisów (redukcja celulozy katalizowana jonami żelaza – składnika średniowiecznych atramentów). Ta diagnoza umożliwiła opracowanie skutecznej procedury usuwania toksycznych składników z papieru zagrożonych rękopisów.

● Dzięki wykorzystaniu najnowszych technik pomiarowych udało się opracować skuteczną procedurę chemiczną pozwalającą na zahamowanie procesu brązowienia i niszczenia zabytkowych XVI-wiecznych rękopisów.



¹ ebulska@chem.uw.edu.pl



Agata Michalska
i Krzysztof Maksymiuk¹

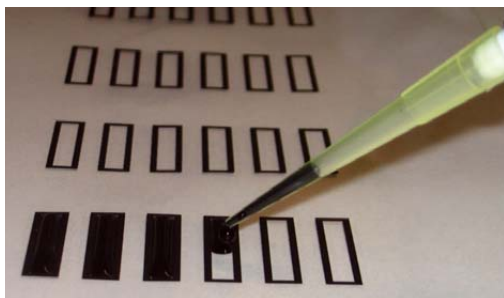
2004



Elektrody z plastiku czyli Czujniki potencjometryczne jednorazowego użytku o ulepszonych parametrach analitycznych

Michalska A., Maksymiuk K., „All-plastic, disposable, low detection limit ion-selective electrodes”, Analytica Chimica Acta, 523 (2004) 97-105.

Najczęściej spotykane tworzywa sztuczne, polimery, nie przewodzą prądu elektrycznego (są dobrymi izolatorami). Jednak pewne specjalne polimery mogą być przewodnikami prądu. To pozwala je wykorzystać również jako elektrody, w tym sensory przeznaczone do określania zawartości konkretnego rodzaju jonów przez pomiar potencjału (tzw. elektrody jonoselektywne). Jest to ważne w analizie chemicznej (jakość żywności, środowisko naturalne człowieka, ochrona zdrowia). Opracowano prostą procedurę otrzymywania tanich (ok. 1 zł) i jednorazowych elektrod jonoselektywnych zbudowanych wyłącznie z polimerów. Na podłoże z tworzywa sztucznego (np. ze zwykłej folii kserograficznej) nanosi się ciekłą zawiesinę polimeru przewodzącego, który, po wysuszeniu, tworzy warstwowy kontakt elektryczny. W podobny sposób na powstałym podłożu nakłada się pozostałe elementy elektrody jonoselektywnej. Dzięki unikatowym cechom zastosowanych tworzyw sztucznych właściwości takich



czujników są lepsze lub porównywalne z właściwościami klasycznych elektrod jonoselektywnych.

● Była to pierwsza w świecie konstrukcja tanich i jednorazowych elektrod jonoselektywnych, zbudowanych wyłącznie z tworzyw sztucznych.

¹ kmaks@chem.uw.edu.pl

2004

Jan Izdebski¹,
Ewa Witkowska, Danuta Kunce,
Alicja Orłowska,
Bogusława Baranowska
i Ewa Wolińska-Witort



Jan Izdebski

Lek zapobiegający karłowatości

Jan Izdebski, Ewa Witkowska, Danuta Kunce, Alicja Orłowska, Bogusława Baranowska i Ewa Wolińska-Witort, Journal of Peptide Sciences, 10(2004) 524.

Wydzielanie hormonu wzrostu jest potrzebne w całym życiu człowieka, w szczególności w wieku dziecięcym, by zapewnić właściwy wzrost, a także w wieku podeszłym, by zapewnić szansę na zdrowie i właściwe funkcjonowanie organizmu. Zsyntetyzowano kilka związków chemicznych o budowie zbliżonej do czynnika odgrywającego w organizmie człowieka rolę stymulatora wydzielania do krwiobiegu hormonu wzrostu. Związki te wykazały przedłużone działanie oraz zwiększoną 50-100-krotnie aktywność w stosunku do naturalnego pierwowzoru. Prace nad ich zastosowaniem w medycynie zmierzają w kierunku opracowania leku przeciwko karłowatości oraz środka poprawiającego komfort życia osób starszych.

- Odkryto substancję powodującą wzmożone wydzielanie hormonu wzrostu.

¹ izdebski@chem.uw.edu.pl

2005

Andrzej Koliński¹



Białko z komputera

czyli

Metoda teoretycznego przewidywania struktury przestrzennej białek

A. Kolinski, J.M. Bujnicki, "Generalized protein structure prediction based on combination of fold-recognition with de novo folding and evaluation of models", *Proteins* **61(S7)**:84-90 (2005); S. Kmieciak, A. Kolinski, "Characterization of protein folding pathways by reduced-space modeling", *Proceedings of the National Academy of Sciences (USA)* **104(30)**:12330-12335 (2007).

Poznanie struktury przestrzennej białek i mechanizmów formowania się tych struktur jest kluczowe dla biologii i medycyny. Doświadczalne wyznaczanie struktur białek jest bardzo czasochłonne i kosztowne – dotychczas wyznaczono struktury około 0,1% znanych białek. Stąd próby przewidywania struktury i dynamiki białek metodami obliczeniowymi. A. Koliński zaproponował nową metodologię modelowania białek opartą na podejściu wieloskalowym, gdzie we wstępnej fazie obliczeń stosuje się uproszczoną reprezentację łańcucha polipeptydowego, która następnie jest uszczegółowiana przez wprowadzanie coraz dokładniejszego opisu geometrii i energetyki układu. Możliwe stało się nie tylko wyznaczanie struktur przestrzennych białek oraz kompleksów biomakromolekularnych, ale też modelowanie mechanizmów molekularnych do nich prowadzących. Nowa metodologia modelowania molekularnego znacznie rozszerza możliwości badania metodami teoretycznymi wielkich układów molekularnych o znaczeniu biologicznym.

● Jak wykazały wyniki światowego konkursu przewidywania struktury białek CASP6 (uczestniczyło w nim ponad 200 laboratoriów) nowe podejście jest jednym z dwóch najwydajniejszych.

Prace profesora Andrzeja Kolińskiego cytowane są około 4700 razy w literaturze światowej.

¹ kolinski@chem.uw.edu.pl

Wyniki CASP6, 2004

1. Ginalski (ICM, Polska)
- 2. Kolinski & Bujnicki (UW-IIMCB, Polska)**
3. Baker (USA)
4. Skolnick_Zhang (USA)
5. GeneSilico (IIMCB, Polska)



Karol Jackowski¹

2005

z zespołem Michał Jaszuński,
Andrej Antušek, Marcin Wilczek,
Włodzimierz Makulski

Najmniejsze magnesy czyli Najdokładniejsze wartości dipolowych momentów magnetycznych jąder atomowych

A. Antušek, K. Jackowski, M. Jaszuński, W. Makulski, M. Wilczek, „Nuclear magnetic dipole moments from NMR spectra”, *Chemical Physics Letters*, 411 (2005) 111; K. Jackowski, M. Jaszuński, “Nuclear magnetic moments from NMR spectra – experimental gas phase studies and nuclear shielding calculations”, *Concept in Magnetic Resonance A*, 30 (2007) 246.

Niemal każde jądro atomowe przedstawia sobą małą „sztabkę magnesu”. Zaobserwowano, że znane dotychczas momenty magnetyczne jąder (ilościowo charakteryzujące „siłę magnesu”) są wyznaczone ze zbyt małą dokładnością. Połączone badania doświadczalne i obliczenia teoretyczne doprowadziły do wyznaczenia wartości momentów magnetycznych jąder, które obarczone są od 100 do 1000 razy mniejszym błędem niż te znane poprzednio.

Otrzymane wartości momentów magnetycznych jąder pozwalają na wprowadzenie nowego opisu widm w spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR). Zamiast parametru zwanego przesunięciem chemicznym można zastosować pomiar magnetycznego ekranowania jąder atomowych, a wyniki pochodzące z eksperymentów NMR i z obliczeń teoretycznych są po raz pierwszy tej samej jakości. W niedalekiej przyszłości analizę NMR nieznanego związku chemicznego będzie można całkowicie powierzyć komputerom.

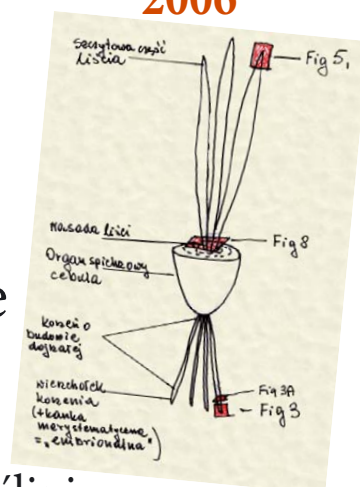
● Dokładne wartości momentów magnetycznych jąder atomowych są niezbędne w badaniach reakcji jądrowych oraz ustalaniu struktury cząsteczek chemicznych.

¹ kjack@chem.uw.edu.pl



Ewa Bulska¹,
Małgorzata Wierzbicka
i Koen Janssens

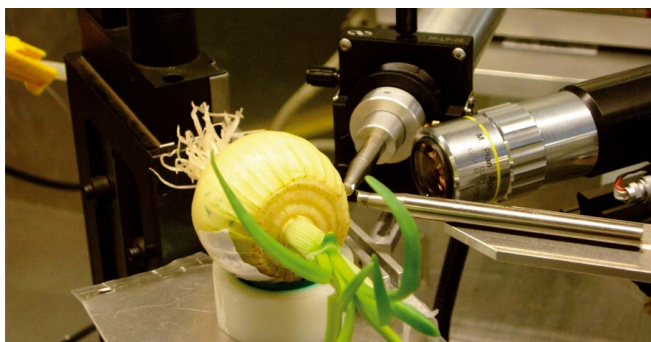
2006



Autostrady selenowe czyli Wizualizacja dróg transportu selenu w żywej roślinie

Bulska E., Wysocka I.A., Wierzbicka M., Proost K., Janssens K., Falkenberg G., "In-vivo investigation of the distribution and the local speciation of selenium in *Allium cepa* L. by means of μ -XANES and confocal μ -XRF", *Analytical Chemistry*, **78** (2006) 7616-7624.

Selen jest ważnym pierwiastkiem dla organizmów żywych ze względu na swoje podobieństwo chemiczne do siarki, ważnego składnika aminokwasów. Podobnie jak siarka, selen wbudowuje się w struktury białkowe organizmów. Wysokoenergetyczne promieniowanie rentgenowskie (z synchrotronu – przyspieszacza cząstek naładowanych) pozwala „zobaczyć” atomy selenu, a także śledzić transport biologicznie aktywnych związków selenu w żywej roślinie. Umożliwia to odkrycie dróg transportu selenu (domyślnie również siarki) w roślinie, a także wskazanie optymalnych warunków hodowli roślin selenolubnych.



● Zobaczono po raz pierwszy drogi transportu selenu w żywej roślinie. Zapoczątkowało to rozwój badań nad wytwarzaniem żywności funkcjonalnej wzbogacanej biologicznie aktywnymi związkami selenu.

¹ ebulska@chem.uw.edu.pl



Wojciech Dzwolak¹

2007

z zespołem:

A. Lokszejn, A. Galinska-Rakoczy,
R. Adachi, Y. Goto, L. Rupnicki

Prawy do lewego czyli Odkrycie zjawiska chiralnej bifurkacji

Dzwolak W., Lokszejn A., Galińska-Rakoczy A., Adachi R., Goto Y., Rupnicki L., "Conformational indeterminism in protein misfolding: chiral amplification on amyloidogenic pathway of insulin", *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 7517-7522.

Jednym z warunków prawidłowego funkcjonowania organizmu jest poprawny kształt jego białek. Pojawienie się niewłaściwie uformowanych molekuł białka zaburza równowagę komórkową, czego przykładem są choroby Alzheimera czy Creutzfeldta-Jakoba (choroba prionowa), w których niewłaściwie uformowane cząsteczki białka tworzą charakterystyczne większe agregaty (złogi). Wśród agregatów cząsteczek insuliny dwa wyróżniają się regularnym uporządkowaniem nieprawidłowo uformowanych cząsteczek białka. Te dwa sposoby agregacji różnią się tak jak przedmiot i jego odbicie w lustrze (lub jak lewa i prawa dłoń, chiralność). Pokazano, że w wypadku cząsteczek insuliny może tworzyć się tylko jedna z tych form, a o jej „wyborze” przez Przyrodę decyduje czysty przypadek (tzw. bifurkacja, czyli rozdwojenie).

● Odkryto nowy, nieznan wcześniej w biologii, aspekt przypadkowości, tzw. chiralną bifurkację.

¹ wdzwolak@chem.uw.edu.pl



Aleksandra Misicka

Aleksandra Misicka¹

2008

w zespole

z Agnieszką Głowińską

i Andrzejem W. Lipkowskim (ICMDiK PAN)

Leczyć i likwidować ból

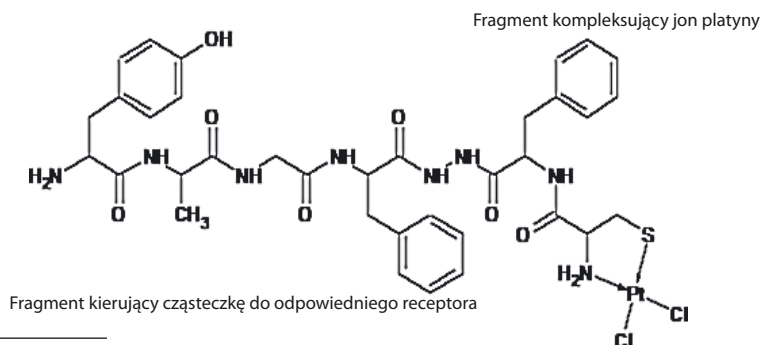
czyli

Neuropeptydy jako związki transportujące jony platyny w terapii przeciwnowotworowej

Misicka-Kęsik A., Głowińska A., Lipkowski A.W., patent PL P-383412, „Nowe peptydowe kompleksy platyny, sposób ich otrzymywania, kompozycja farmaceutyczna i zastosowanie”, zgłoszenie międzynarodowe PCT/PL2008/000068 pt. „Peptide-platinum complexes, method for preparation and use the same” – WO/2009/0418441, data publikacji 2.04.2009.

Stosowane do tej pory w leczeniu nowotworów pochodne związku chemicznego zwanego cisplatyną wywołują silne negatywne efekty uboczne. Autorzy zaproponowali ich zmniejszenie poprzez dodanie do struktury związku platynowego (o znanym działaniu hamującym rozwój nowotworu glejakowego) swoistego „adresu peptydowego” mającego kierować cząsteczkę leku celniej do komórek nowotworowych.

- Praca otwiera nowe podejście w leczeniu nowotworów.



¹ misicka@chem.uw.edu.pl

2008

Krzysztof Kazimierczuk¹,
Anna Zawadzka-Kazimierczuk,
Wiktor Koźmiński², Igor Zhukov



Wiktor Koźmiński



Krzysztof Kazimierczuk



Anna Zawadzka-Kazimierczuk

Poprawiony cud techniki

czyli

Wielokrotne zwiększenie dokładności pomiarów jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR)

Kazimierczuk K., Zawadzka A., Koźmiński W., Zhukov I., „Random sampling of evolution time space and Fourier transform processing”, *Journal of Biomolecular NMR* 36 (2006) 157-168; K. Kazimierczuk, W. Koźmiński, I. Zhukov, “Two-dimensional Fourier transform of arbitrarily sampled NMR data sets”, *J. Magn. Reson.* 179 (2006) 323; K. Kazimierczuk, A. Zawadzka, W. Koźmiński, I. Zhukov, “Determination of spin-spin couplings from ultra high resolution 3D NMR spectra obtained by optimized random sampling and Multidimensional Fourier Transformation”, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 5404; K. Kazimierczuk, A. Zawadzka, W. Koźmiński, “Narrow peaks and high dimensionalities: exploiting the advantages of random sampling”, *J. Magn. Reson.*, 197 (2009) 219-228.

Aparat NMR jest „cudem współczesnej techniki”. NMR jest jedyną metodą, która pozwala na wyznaczenie wzajemnego położenia poszczególnych atomów w cząsteczce chemicznej znajdującej się w roztworze – jest to więc dla chemika narzędzie ogromnej wagi. Autorzy zauważyli, że stosowana powszechnie analiza sygnału NMR niszczy dużą część informacji o wielkim znaczeniu. Przyczyną była narzucona regularność próbkowania tego sygnału. Ograniczała ona możliwość pomiaru widm NMR o rozdzielczości wystarczającej do precyzyjnej identyfikacji atomów, a co za tym idzie możliwość wyznaczenia ich położenia. Autorzy zastosowali nowatorski sposób rejestracji sygnału NMR, sprawiający że dokładność pomiaru jest zdeterminowana jedynie czynnikami czysto fizycznymi, a nie sztucznymi, narzucenymi przez eksperymentatora. Ujawniły się po raz pierwszy efekty subtelnych oddziaływań międzyjądrowych, wcześniej niemożliwe do zidentyfikowania, a pozwalające precyzyjnie ustalać strukturę przestrzenną ogromnych cząsteczek (przede wszystkim o znaczeniu biologicznym). Dzięki temu odkryciu można lepiej wykorzystać aparaty NMR, uzyskując wielokrotnie więcej informacji niż w wypadku konwencjonalnie realizowanych eksperymentów.

● Oznacza to, że w Wydziale Chemii UW potrafimy analizować strukturę atomową białek niemożliwych do zbadania w innych ośrodkach na świecie.

¹ kkazi@chem.uw.edu.pl

² kozmin@chem.uw.edu.pl



2008



Janusz Jurczak

Krzysztof Ziach
i Janusz Jurczak¹



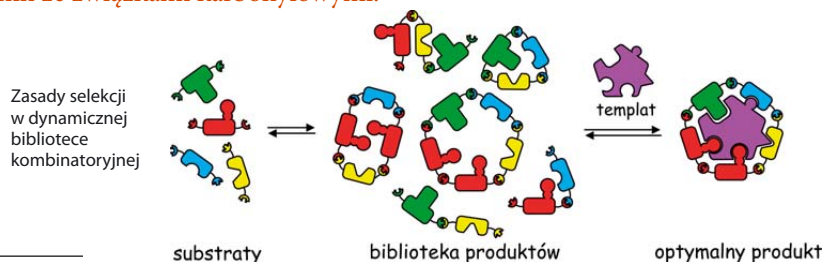
Krzysztof Ziach

Siła w różnorodności czyli Dynamiczne biblioteki kombinatoryjne – metoda badania ich składu

Ziach K., Jurczak J., “Controlling and Measuring the Equilibration of Dynamic Combinatorial Libraries of Imines”, *Organic Letters*, **10**(2008) 5159-5162.

Poszukiwanie związków chemicznych przydatnych do określonych zastosowań, np. leków, rozpoczyna się od ich syntezy. Wygodną metodą jest użycie (molekularnych) bloków budulcowych, z których jednocześnie można utworzyć wiele produktów, i których zestaw nosi nazwę biblioteki kombinatoryjnej. Gdy jej powstawanie opiera się na reakcji odwracalnej, nabiera ona charakteru dynamicznego, co oznacza, że bloki budulcowe tworzą produkty, które mogą się rozpaść z różnymi szybkościami, a następnie powstawać na nowo. Problemem jest ustalenie składu takiej biblioteki w stanie równowagi. Zwykle stosowane metody chemiczne i analityczne zawodzą, gdyż zmieniają proporcje produktów w bibliotece. Osiągnięciem jest opracowanie procesu, podczas którego przez szybką zmianę chemicznych właściwości składników pierwotnej biblioteki doprowadza się do powstania wtórnego zbioru, dokładnie odwzorowującego pierwotny skład. Produkty o nowych właściwościach dają się już analizować bez obawy zajścia niepożądanych zmian.

● Po raz pierwszy w literaturze chemicznej opublikowano precyzyjną metodę ustalenia składu dynamicznych bibliotek kombinatoryjnych opartych o odwracalne reakcje amin ze związkami karbonyłowymi.



¹ jjurczak@chem.uw.edu.pl



Joanna Kowalska



Beata Krasnodębska-Ostręga

Joanna Kowalska,
Beata Krasnodębska-Ostręga,
Łukasz Jedynak
i Jerzy Golimowski¹

2009



Łukasz Jedynak



Jerzy Golimowski

Co w trawie piszczy

czyli

Mechanizmy obronne roślin

Krasnodębska-Ostręga B., Asztemborska M., Strusińska., Golimowski J., *Determination of thallium forms in plant extracts by anion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry detection IC-ICP-MS*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1632-1635; Jedynak Ł., Kowalska J., Harasimowicz J., Golimowski J., *Speciation analysis of arsenic in terrestrial plants from arsenic contaminated area*, *Science of the Total Environment* 407 (2009) 945-952.

Jest zastanawiające, że hałdy odpadów hutniczych i kopalnianych, a także tereny składowania popiołów z elektrowni charakteryzują się bogatą szatą roślinną. Gatunki roślin występujące na tych terenach zostały przez naturę wyposażone w mechanizmy obronne, pozwalające im na wegetację w tak niekorzystnych warunkach. Współczesna analityka chemiczna pokazuje, że uważane za niebezpieczne dla zdrowia pierwiastki, takie jak arsen, tal, chrom, nikiel i inne metale ciężkie, tworzą związki chemiczne o bardzo zróżnicowanej toksyczności, niektóre z nich są nawet zupełnie nieszkodliwe. Ponadto niektóre rośliny, zatężając substancje toksyczne w swoich tkankach, mogą być wykorzystane do oczyszczania gleby.

● Metodę tę, zwaną fitoremediacją, zaproponowano do oczyszczania dużych powierzchni gleby, na której składowano popioły elektrowni Żerań w Warszawie, bez konieczności zastosowania kosztownych metod chemicznych.

¹ golim@chem.uw.edu.pl

Mikołaj Donten



Paweł Krysiński



Anna M. Nowicka,
Agata Kowalczyk,
Mikołaj Donten,
Paweł Krysiński
i Zbigniew Stojek¹

2009

Zbigniew Stojek



Namagnesowany lek czyli Modyfikacja cząsteczek leków nanomagnesami

A.M. Nowicka, A. Kowalczyk, M. Donten, P. Krysiński, Z. Stojek, Analytical Chemistry 81(2009)7474–7483.

Poszukuje się nośników, które będą precyzyjnie transportować lek do komórek nowotworowych nie uszkadzając przy tym komórek zdrowych. W ostatnich latach wiele uwagi poświęca się wykorzystaniu do tego celu molekularnych magnesów. Nanocząstkę ferromagnetyku (molekularny magnes) dołącza się do molekuly leku, a następnie wprowadza się uzyskany kompleks w określone miejsce organizmu człowieka przy użyciu zewnętrznego magnesu. Cząstki magnetyczne połączone z lekiem utrzymuje się w chorobowo zmienionych tkankach, aż do całkowitego uwolnienia leku. Autorzy dołączyli taki molekularny magnes do adriamycyny (szeroko stosowanego cytostatyka w leczeniu ostrych białaczek, nowotworów sutka, pęcherza moczowego, jajnika i tarczycy). Autorzy wykazali, że modyfikacja nanocząsteczką magnetyczną nie zmienia aktywności biologicznej leku.

- Jest to pierwszy chemiczny dowód na to, że lek antynowotworowy z przyłączonym nanomagnesem nadal silnie oddziałuje z DNA i przeciwdziała jego niepożądaną replikacji.

¹ stojek@chem.uw.edu.pl