



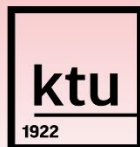
Vilnius  
**Ch**  
2019

**Respublikinės studentų mokslinės konferencijos  
“Chemija ir cheminė technologija 2019” pranešimų medžiaga**

**Proceedings of the National Scientific Students' Conference  
“Chemistry and Chemical Technology 2019”**

Vilniaus universiteto leidykla

10:00 | 2019-05-17 | Saulėtekio al. 3



kaunas  
university of  
technology

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC



# Chemija ir cheminė technologija 2019

Studentų mokslinė konferencija

## TURINYS

KONFERENCIJOS PROGRAMA .....	3
MOKSLO KOMITETAS .....	9
RĖMĖJAS .....	9
ORGANIZATORIAI .....	10
PRANEŠIMAI .....	11
AUTORIŲ RODYKLĖ .....	339

Chemija ir cheminė technologija 2019.

Respublikinės studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga

ISBN 978-609-07-0176-8

© Vilniaus universitetas, 2019



**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC

CCT 2019 | 2 psl.



# Chemija ir cheminė technologija 2019

Studentų mokslinė konferencija

## KONFERENCIJOS PROGRAMA

### Konferencijos programa

**Gegužės 17 d.**

**Vieta:** Nacionalinis fizinių ir technologijos mokslų centras (Saulėtekio a. 3, Vilnius)

Laikas	Pranešėjas	Institucija	Pranešimo pavadinimas
10:00 – 11:00	<b>Dalyvių registracija</b>		
11:05 – 11:15 (Auditorija A101)	<b>Švietimo, mokslo ir sporto ministerijos viceministro, prof. V. Razumo sveikinimo kalba</b>		
11:15 – 11:25 (Auditorija A101)	<b>Vilniaus Universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto dekanės, prof. A. Beganskienės sveikinimo kalba</b>		
11:25 – 11:55 (Auditorija A101)	Kviestinis pranešėjas dr. A. Vyšniauskas	<b>Valstybinis mokslinių tyrimų institutas</b> Fizinių ir technologijos mokslų centras	FLUORESCUOJANTYS KLAMPOS JUTIKLIAI IR JŲ VEIKIMO MECHANIZMAS
11:55 – 12:10	<b>Pertrauka</b>		
12:10 – 12:30	<b>Pasiskirstymas į seminarų kambarius</b>		
12:30 – 14:30	<b>Darbas sekcijose</b>		
14:30 – 15:00 (Auditorija A101)	<b>Geriausiųjų pranešimų apdovanojimai ir konferencijos uždarymas</b>		

### Analizinė ir aplinkos chemija

#### Seminarų kambarys: E237

**Dr. A. Popov, L. Sinušaitė**

<b>12:30 – 12:40</b>	Tadas Budginas	ASPERGILLUS NIGER AUGIMO OPTIMIZAVIMAS IR JO PANAUDOJIMAS CITRINŲ RŪGŠTIES GAVIMUI	27
<b>12:40 – 12:50</b>	Eglė Vincenta Butkevičiūtė	NAFTOS PRODUKTAIS UŽTERŠTO DIRVOŽEMIO VALYMO BŪVIO CIKLO VERTINIMAS	32
<b>12:50 – 13:00</b>	Simona Kriaučiūnaitė	ALIEJAUS PANAUDOJIMAS BIOTEPAMOSIOS MEDŽIAGOS GAMYBAI	165





# Chemija ir cheminė technologija 2019

Studentų mokslinė konferencija

13:00 – 13:10	Simonas Misevičius	COMBINATION OF ADVANCED OXIDATION AND BIOLOGICAL PROCESSES FOR THE REMOVAL OF ORGANIC MATTER AND NUTRIENTS FROM THE SECONDARY WASTEWATER TREATMENT PLANT EFFLUENT	214
13:10 – 13:20	Tamari Mumladze	ALUMINUM RECOVERING FROM FOOD AND MEDICINES PACKAGING WASTE: CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL ASPECTS	218
13:20 – 13:30	Dovilė Sniečkutė	FENOLINIŲ JUNGINIŲ IDENTIFIKAVIMAS IR AKTYVUMO NUSTATYMAS BIJŪNŲ (PAEONIA OFFICINALIS) METANOLINIAME EKSTRAKTE	270
13:30 – 13:40	Agnė Šleiniūtė	ALUMINUM RECOVERING FROM FOOD AND MEDICINES PACKAGING WASTE: CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL ASPECTS	275
13:40 – 13:50	Laurita Varnaitė	FRACTIONATION OF WHITE LUPIN SEEDS (LUPINUS ALBUS) BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE AND ETHANOL	305
13:50 – 14:00	Dovilė Ragauskaitė	KAVOS TIRŠČIŲ CHEMINĖS SUDĖTIES BEI SAVYBIŲ ANALIZĖ IR VERTINIMAS	240

## Biochemija, biotechnologija ir bioinžinerija

### Seminarų kambarys: E302

prof. V. Masevičius

12:30 – 12:40	Kęstutis Dabrovolskas	KARBAZOLO JUNGINIŲ ANTIBAKTERINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS	42
12:40 – 12:50	Šarūnė Daškevičiūtė	NAUJŲ ZONDŲ KŪRIMAS IR PANAUDOJIMAS MERKAPTOAMINORŪGŠČIŲ IDENTIFIKAVIMUI	49
12:50 – 13:00	Žydrūnė Gaižauskaitė	DEVELOPMENT OF IMMOBILIZATION DELIVERY SYSTEMS BASED ON RICE BRAN AND BERRY PRESS-CAKE COMBINATIONS FOR PRESERVATION OF ANTIMICROBIALS	67
13:00 – 13:10	Ernesta Gižaitė	FENOLINIŲ JUNGINIŲ KIEKIO IR ANTIBAKTERINIO AKTYVUMO ĮVERTINIMAS NOTRELINIŲ (LAMIACEAE) ŠEIMOS AUGALUOSE IN VITRO IR IN VIVO	80
13:10 – 13:20	Jurga Andrėja Kazlauskaitė	ANTIMIKROBINĖS, AVIEČIŲ IŠSPAUDŲ SU ETERINIAIS ALIEJAIS IR BALTYMINĖMIS MEDŽIAGOMIS, DANGOS	128
13:20 – 13:30	Arnas Klevinskas	3-[(4-METOKSIFENIL)AMINO]PROPANHIDRAZIDO DARINIŲ SINTEZĖ IR JŲ BIOLOGINIO AKTYVUMO NUSTATYMAS	134
13:30 – 13:40	Agnė Krasodomska	PEROKSIDAZE KATALIZUOJAMOS BISFENOLIO A OKSIDACIJOS REAKCIJOS, DALYVAUJANT MEDIATORIUI, TYRIMAS	155



CENTER  
FOR PHYSICAL SCIENCES  
AND TECHNOLOGY

ThermoFisher  
SCIENTIFIC

CCT 2019 | 4 psl.



# Chemija ir cheminė technologija 2019

Studentų mokslinė konferencija

13:40 – 13:50	Jurgita Kuknauzaitė	ANTIMIKROBINIŲ KOMPONENTŲ IMOBILIZAVIMO EFEKTYVUMO DIDINIMO GALIMYBĖS HIDRATUOTŲ GELIŲ IŠ OBUOLIŲ IŠSPAUDŲ MATRICOJE	170
13:50 – 14:00	Viktorija Mickutė	TALIO PORFIRINO SINTEZĖ IR SAŲVEIKOS SU MIELIŲ LAŠTELĖMIS TYRIMAS	207
14:00 – 14:10	Eglė Ragauskaitė	MIELIŲ GAMINAMŲ INVERTAZIŲ SAVYBIŲ TYRIMAI	245

## Fizikinė chemija Seminarų kambarys: E401

I. Gabriūnaitė, T. Sabirovas

12:30 – 12:40	Ieva Agnė Cechanavičiūtė	POLIANILINO IR ELEKTRAI LAIDŽIŲ TEKSTILIŲ KOMPOZITŲ ELEKTROCHROMINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS	37
12:40 – 12:50	Gabija Kavaliauskaitė	OPTINIS BIOLOGINIS BERLYNO BALTOJO PAGRINDO GLIUKOZĖS JUTIKLIS	125
12:50 – 13:00	Viktorija Liustrovaitė	CHLOROFILO A POVEIKIO TYRIMAS IMOBILIZUOTIEMS FOSFOLIPIDINIAMS DVISLUOKSNIAMS	178
13:00 – 13:10	Giedrė Medvikytė	ELEKTROCHROMINIS BIOLOGINIS URĖJOS JUTIKLIS	203
13:10 – 13:20	Margarita Poderytė	SKENUOJANČIOS ELEKTROCHEMINĖS MIKROSKOPIJOS TAIKYMAS TIRTI IR MODIFIKUOTI HIBRIDINĖS FOSFOLIPIDINĖS MEMBRANOS PAVIRŠIŲ	229
13:20 – 13:30	Simona Raišytė	AUKSO DANGŲ STORIO ĮTAKA JŲ PAVIRŠIUJE SUFORMUOTŲ FOSFOLIPIDINIŲ BISLUOKSNIŲ SAVYBĖMS	250
13:30 – 13:40	Gustautas Snarskis	MODELING OF HOST-GUEST SUPRAMOLECULAR SYSTEMS	266
13:40 – 13:50	Ghanshyam Thekkemadhat hil Premnath	COMPARATIVE STUDY ON HARDNESS OF STRUCTURAL STEELS BY HARDENING WITH NITROGEN AND CARBON TO ENHANCE CORROSION INHIBITION PROPERTIES	290
13:50 – 14:00	Greta Šlimaitė	TWEEN 80, SPAN 80 IR LECITINO ĮTAKA DAUGIANARIŲ EMULSIJŲ STABILUMUI	276
14:00 – 14:10	Povilas Virbickas	ELEKTROCHROMINIS AMONIO JONŲ JUTIKLIS	316

## Farmacinė chemija ir technologijos Nanomedžiagų chemija ir technologijos Naftos chemija ir technologijos Seminarų kambarys: E236

Doc. T. Paulauskienė, J. Grigorjevaitė



CENTER  
FOR PHYSICAL SCIENCES  
AND TECHNOLOGY

ThermoFisher  
SCIENTIFIC

CCT 2019 | 5 psl.



# Chemija ir cheminė technologija 2019

Studentų mokslinė konferencija

12:30 – 12:40	Gintarė Jurčytė	BIODYZELINO GAMYBA IR SAVYBIŲ TYRIMAS	111
12:40 – 12:50	Ali Ugurcan Karasu	OPTIMIZING PRODUCTION OF THE CELLULOSE-BASED AEROGEL FOR APPLICATION ON OIL SPILL CLEANING	120
12:50 – 13:00	Aneta Kriauciūnaitė	BOLIVINĖS BALANDOS PRODUKTŲ ĮTAKA KVIETINIŲ KEPINIŲ KOKYBEI IR JUSLINĖMS SAVYBĖMS	160
13:00 – 13:10	Arnoldas Matulevičius	BALTYMO IZOELEKTRINIO TAŠKO NUSTATYMAS NAUDOJANT SIDABRO NANODALELES	198
13:10 – 13:20	Monika Nikolajevė	ALTERNATYVŪS JŪRŲ TRANSPORTO DEGALAI: KOMPLEKSIŲ METANOLIO-BIODYZELINO-DYZELINO MIŠINIŲ TYRIMAS	219
13:20 – 13:30	Roberta Povilavičiūtė	MIKROBIOLOGINĖS TARŠOS VAISTAŽOLĖSE IDENTIFIKAVIMAS IR MAŽINIMAS	234
13:30 – 13:40	Arūnas Torkelis	BIODEGALŲ GAMYBA PANAUDOJANT MAKRODUMBLIUS	294
13:40 – 13:50	Gabrielė Vaškytė	BOLIVINĖS BALANDOS MILTŲ IR AMILAZIŲ BEI KSILANAZIŲ PREPARATO ĮTAKA KVIETINIŲ KEPINIŲ KOKYBEI	311
13:50 – 14:00	Evelina Klinkovaitė	KANAPIŲ SĖKLŲ IR FERMENTUOTŲ JŲ PRODUKTŲ ĮTAKA RUGINĖS DUONOS KOKYBEI IR JUSLINĖMS SAVYBĖMS	139
14:00 – 14:10	Diana Žaliaduonytė	KUKURŪŽŲ, RYŽIŲ IR BOLIVINIŲ BALANDŲ MILTŲ ĮTAKA BISKVITŲ BE GLITIMO KOKYBEI	326

## Neorganinė chemija ir technologijos

**Auditorija: A101**

**Dr. J. Gaidukevič, M. Vagner**

12:30 – 12:40	Irmantas Daunoravičius	AKTYVINTOS ANGLIES GAMYBA IŠ MEDŽIO PJUVENŲ IR JOS SAVYBIŲ TYRIMAS	55
12:40 – 12:50	Rūta Glušinskaitė	KALCIO HIDROSILIKATŲ SUSIDARYMAS 200 °C TEMPERATŪROJE IŠ MIŠINIŲ, KURIŲ CaO/SiO <sub>2</sub> = 1,9	86
12:50 – 13:00	Greta Inkrataitė	YAG:Ce <sup>3+</sup> AND POLYMER COMPOSITES SYNTHESIS AND ANALYSIS	102
13:00 – 13:10	Lina Jatautė	SIDABRO-INDŽIO SELENIDO SLUOKSNIŲ SUDARYMAS ARCHITEKTŪRINĖS TEKSTILĖS PAVIRŠIUJE IR TYRIMAS	106
13:10 – 13:20	Dovydas Karoblis	SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF (1-x)BATIO <sub>3</sub> -xBIMNO <sub>3</sub> SOLID SOLUTIONS	124
13:20 – 13:30	Inga Knabikaitė	CR <sup>3+</sup> JONŲ ĮTAKA DVIBAZIŲ KALCIO HIDROSILIKATŲ SUSIDARYMUI CAO-SIO <sub>2</sub> -AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O SISTEMOJE	144
13:30 – 13:40	Deimantė Kopustaitė	HIDROKSIAPATITO HIDROTERMINĖ SINTEZĖ 100-200 °C TEMPERATŪROJE	150
13:40 – 13:50	Mantas Norkus	STIKLO IR FOSFORŲ KOMPOZITŲ SINTEZĖ IR CHARAKTERIZAVIMAS	225



CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

ThermoFisher SCIENTIFIC

CCT 2019 | 6 psl.



# Chemija ir cheminė technologija 2019

Studentų mokslinė konferencija

13:50 – 14:00	Andrius Pakalniškis	BISMUTH FERRITE - BARIUM TITANATE SOLID SOLUTION SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION	226
14:00 – 14:10	Viktorija Rutkauskaitė	SUDĖTINIŲ NPK TRĄŠŲ LAZDELĖS IR JŲ SAVYBĖS	261

## Organinė chemija I Seminarų kambarys: C302

Doc. J. Dodonova, dr. V. Malinauskienė

12:30 – 12:40	Viktorija Dargytė	NAUJŲ PIRAZOLO FRAGMENTŲ TURINČIŲ 4-PIPERIDINILETANORŪGŠTIES DARINIŲ SINTEZĖ	47
12:40 – 12:50	Aida Drevilkauskaitė	KETURIS PAPILDOMUS KARBAZOLILO CHROMOFORUS TURINČIŲ V886 ANALOGŲ SINTEZĖ IR SAVYBIŲ TYRIMAS	60
12:50 – 13:00	Karolina Dzedulionytė	SYNTHESIS OF AMINO ACID DERIVATIVES CONTAINING 2-AMINOTHIAZOLE STRUCTURAL UNIT	64
13:00 – 13:10	Raimonda Gedvilaitė	4-[(3-HIDRAZINIL-3-OKSOPROPIL)AMINO]BENZENSULFONAMIDO KONDENSACIJOS REAKCIJOS SU ACIKLINIAIS/CIKLINIAIS MONOKETONAIŠ, GAUTŲ PRODUKTŲ ANTIOKSIDACINĖS IR ANTIBAKTERINĖS SAVYBĖS	74
13:10 – 13:20	Aistė Ilčiukaitė	OKSI- IR METOKSIGRUPES TURINČIŲ ENAMINŲ SINTEZĖ IR SAVYBĖS	91
13:20 – 13:30	Vincenta Mikulėnaitė	4,5- DIFENIL-2-(3-PAKEISTŲ 2-PROPINILTIO)-1H-IMIDAZOLŲ SINTEZĖ IR CIKLIZACIJOS REAKCIJŲ SU ELEKTROFILAIS TYRIMAS	212
13:30 – 13:40	Kęstutis Ingelevičius	NAUJŲ 5-OKSO-1-[4-(FENILAMINO)FENIL]PIROLIDIN-3-KARBOKSIRŪGŠTIES DARINIŲ SINTEZĖ, JŲ ANTIOKSIDACINIŲ IR REDUKCINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS	97
13:40 – 13:50	Ugnė Rimkaitė	MODELINIŲ AROMATINIŲ NAFTALENO DIIMIDŲ DARINIŲ SINTEZĖ BEI ALKENO $\pi$ - AROMATINIO ŽIEDO $\pi$ SAŲVEIKOS TYRIMAS JUOSE	259
13:50 – 14:00	Augustinas Kulbickas	CONTINUOUS FLOW IN SITU PHOSGENATION REACTOR	176
14:00 – 14:10	Povilas Luižys	VIENĄ, DU IR TRIS KARBAZOLILO CHROMOFORUS TURINČIŲ MOLEKULINIŲ STIKLŲ SINTEZĖ IR SAVYBĖS	183

## Organinė chemija II Seminarų kambarys: C301

Dr. S. Višniakova, dr. R. Sadzevičienė



CENTER  
FOR PHYSICAL SCIENCES  
AND TECHNOLOGY

ThermoFisher  
SCIENTIFIC

CCT 2019 | 7 psl.



# Chemija ir cheminė technologija 2019

Studentų mokslinė konferencija

12:30 – 12:40	Simas Mačionis	NAUJŲ TIOKSANTONO FRAGMENTŲ TURINČIŲ DARINIŲ SINTEZĖ, SAVYBIŲ TYRIMAS IR PANAUDOJIMAS	188
12:40 – 12:50	Mantas Marčinskas	ORGANOMETALINIŲ PREKURSORIŲ, SKIRTŲ NEORGANINIŲ PUSLAIDININKIŲ SLUOKSNIŲ FORMAVIMUI, SINTEZĖ IR TYRIMAS	193
12:50 – 13:00	Indrė Misiūnaitė	2-(3-PAKEISTŲ 2-PROPINILTIOLIŲ)METIL-1H-BENZIMIDAZOLŲ ELEKTROFILAIS INICIJUOTŲ CIKLIZACIJOS REAKCIJŲ TYRIMAS	216
13:00 – 13:10	Simona Palepšytė	NAUJŲ KONDENSUOTŲ PIRAZOLOPIPERIDINO DARINIŲ SINTEZĖ	227
13:10 – 13:20	Lauryna Monika Svirskaitė	ELEKTRONUS TRANSPORTUOJANČIŲ MEDŽIAGŲ, TURINČIŲ 1,4,5,8-NAFTALENTETRAKARBKSIDIIMIDO FRAGMENTŲ, SINTEZĖ IR TYRIMAI	274
13:20 – 13:30	Šarūnas Žukauskas	NAUJŲ 3-PAKEISTŲ 1-ARIL-5-OKSOPIROLIDINŲ SINTEZĖ IR SAVYBĖS	321
13:30 – 13:40	Aistė Jasiūnaitė	CHIRALIŠKAI GRYNŲ 2,4-DIPAKEISTŲ TIAZOLO-5-KARBOKSIRŪGŠČIŲ DARINIŲ SINTEZĖ	103
13:40 – 13:50	Evelina Klinkovaitė	KANAPIŲ SĖKLŲ IR FERMENTUOTŲ JŲ PRODUKTŲ ĮTAKA RUGINĖS DUONOS KOKYBEI IR JUSLINĖMS SAVYBĖMS	139
13:50 – 14:00	Tadas Žutautas	ELEKTROAKTYVIŲ 3,6-DI-TRET-BUTIL-2,7-DIMETOKSIKARBAZOLO FRAGMENTŲ TURINČIŲ JUNGINIŲ SINTEZĖ IR SAVYBIŲ TYRIMAS	332
14:00 – 14:10	Jonas Žurauskas	EXPLORING REACTION PATHWAYS AND EXPLAINING SITE-SELECTIVITY OF 1,3-DIPOLAR CYCLOADDITIONS TO PORPHOLACTONES FROM THE FIRST PRINCIPLES	331

## Polimerų chemija ir technologijos

### Seminarų kambarys: C402

Dr. V. Klimkevičius, M. Steponavičiūtė

12:30 – 12:40	Andrej Akmanov	PPREPARATION OF THIANTHRENE DERIVATIVES EXHIBITTING ROOM TEMPERATURE PHOSPHORESCENCE	13
12:40 – 12:50	Miglė Babelytė	BIOAKTYVIŲ GAMTINIŲ MEDŽIAGŲ IMOBILIZAVIMAS AMFOTERINIO HIDROKSITILKRAKMOLO DARINIUOSE	17
12:50 – 13:00	Eglė Balčiūnaitė	FORMATION AND INVESTIGATION OF COPPER SULFIDE LAYERS ON POLYPROPYLENE	22
13:00 – 13:10	Linas Kapočius	POLIAMIDO 6 PAVIRŠIAUS PARUOŠIMAS KADMIO TELŪRIDO SLUOKSNIŲ SUDARYMUI	116
13:10 – 13:20	Naveen Masimukku	THERMAL CHARACTERISTICS OF 1,8-NAPHTHALIMIDE BASED DERIVATIVES	195
13:20 – 13:30	Rokas Rapolavičius	ALTERNATYVIŲ DEGALŲ GAMYBOS, ATLIEKANT NAUDOTŲ PADANGŲ PIROLIZĖ, TYRIMAS	254



CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

ThermoFisher SCIENTIFIC

CCT 2019 | 8 psl.



# Chemija ir cheminė technologija 2019

Studentų mokslinė konferencija

13:30 – 13:40	Maksym Tatarjants	PROCESS MODELLING FOR SOLVENT TREATMENT OF WASTE PRINTED CIRCUIT BOARDS	284
13:40 – 13:50	Rasa Tūtoraitytė	POLIESTERIO KOMPOZITŲ SAVYBIŲ TYRIMAS	300
13:50 – 14:00	Gabrielė Urbonavičiūtė	DŪMŲ GIPSO DEGIMO TEMPERATŪROS IR DEGTO MOLIO ĮTAKA ANHIDRITINĖS RIŠAMOSIOS MEDŽIAGOS SAVYBĖMS	304

## MOKSLO KOMITETAS

Prof. A. Beganskienė, VU

Doc./Assoc. Prof. J. Dodonova, VU

Prof. V. Getautis, KTU

Prof. S. Grigalevičius, KTU

Doc./Assoc. Prof. T. Paulauskienė, KU

Prof. S. Tumkevičius, VU

Prof. A. Žukauskaitė, KU

## RĖMĖJAS

**ThermoFisher**  
S C I E N T I F I C



CENTER  
FOR PHYSICAL SCIENCES  
AND TECHNOLOGY

**ThermoFisher**  
S C I E N T I F I C

CCT 2019 | 9 psl.



# Chemija ir cheminė technologija 2019

Studentų mokslinė konferencija

## ORGANIZATORIAI



Prof. S. Tumkevičius (pirmininkas/Chairman), VU

G. Inkrataitė (sekretorė/secretary), VU

Dr. R. Vaitkus, VU

Dr. S. Višniakova, VU

I. Gabriūnaitė, VU

L. Sinušaitė, VU

M. Steponavičiūtė, VU

M. Vagner, VU

O. Safinas, VU SA

L. Daumantas, VU



CENTER  
FOR PHYSICAL SCIENCES  
AND TECHNOLOGY

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC

CCT 2019 | 10 psl.



# Chemija ir cheminė technologija 2019

Studentų mokslinė konferencija

## PRANEŠIMAI





# Chemija ir cheminė technologija 2019

Studentų mokslinė konferencija

## FLUORESCUOJANTYS KLAMPOS JUTIKLIAI IR JŲ VEIKIMO MECHANIZMAS

Aurimas Vyšniauskas

Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras, Saulėtekio 3, Vilnius  
[aurimas.vysniauskas@ftmc.lt](mailto:aurimas.vysniauskas@ftmc.lt)

Fluorescuojantys klampos jutikliai turi nemažai potencialo būti naudingi įrankiu vidinės ląstelės aplinkos analizei, kai ląstelėje vyksta tiek natūralūs, tiek patologiniai procesai. Tačiau dabartiniai klampos jutikliai turi keletą trūkumų: nedidelis jautrumo klampai diapazonas, pašalinis jautrumas ne tik klampai, bet kitiems aplinkos parametrams, per trumpas fluorescencijos bangos ilgis. Šiuos trūkumus ištaisyti sudėtinga, nes dar nėra gerai suprasta kaip klampos jutikliai veikia ir kaip jų savybės yra nulemiamos jutiklio molekulinės struktūros. Dėl šios priežasties mes susintetinome kelis šiuo metu populiariausio klampos jutiklio variantus ir tyrėme, kaip subtilūs jutiklio molekulinės struktūros pokyčiai keičia jo jautrumą. To pasekoje mums pavyko sukurti klampos jutiklį, kurio jautrumo klampai diapazonas yra ženkliai didesnis, nei šiuo metu populiariausio klampos sensoriaus ir naudojantis teoriniais skaičiavimais paaiškinome jutiklio jautrumo klampai mechanizmą.



CENTER  
FOR PHYSICAL SCIENCES  
AND TECHNOLOGY

ThermoFisher  
SCIENTIFIC

CCT 2019 | 12 psl.

# PPREPARATION OF THIANTHRENE DERIVATIVES EXHIBITTING ROOM TEMPERATURE PHOSPHORESCENCE

Andrej Akmanov<sup>1</sup>, Dalius Gudeika<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Radvilėnų plentas 19, LT-50254, Kaunas  
[Andrej.akmanov@ktu.edu](mailto:Andrej.akmanov@ktu.edu)

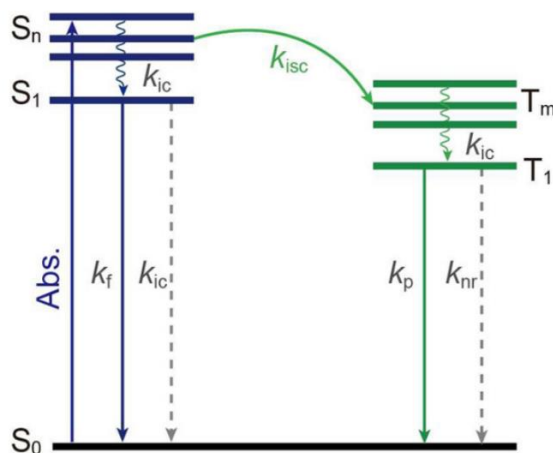
## Introduction

Room-temperature phosphorescence (RTP) is attractive due to its origin from the lowest triplet state ( $T_1$ )[1] and RTP materials have been considered as promising optical functional materials for application in various optoelectronic[2] sensing[3] biological imaging[4] and security devices[5]. In particular, RTP materials can potentially utilize 75% of electrically generated triplet excitons to maximize the internal electroluminescence quantum efficiency yield to nearly 100% in organic light-emitting diodes (OLEDs),[6] and the long-lasting luminescence can function as a sensitive bioimaging probe to eliminate interference from autofluorescence.[7] So far, most efficient RTP luminophores are metal-containing compounds, for example, iridium and platinum complexes.[8] The high cost and toxicity of noble metals prevents large-scale commercial applications, and researchers have moved their interest to metal-free organic RTP materials. However, RTP from metal-free organic materials is rare due to the spin-forbidden nature of phosphorescence processes, and excited triplet states are easily deactivated by thermal molecular motions and oxygen quenching.[9] Therefore, restricted conditions, such as liquid-nitrogen temperature[10] and inert gas conditions,[11] are often necessary to observe phosphorescence from metal-free organic compounds. For practical applications, it is still essential to realize phosphorescence emission under ambient conditions.

Aim of work – to understand structural and electronic effects, such as produced steric hindrance properties of benzoyl chloride substituents on thianthrene, study thermal and optical properties of synthesized compounds.

## Investigation object and methods

In general, the production of phosphorescence includes two critical processes: i) intersystem crossing (ISC) from the lowest excited singlet state ( $S_1$ ) to a triplet state ( $T_m$ ) and ii) radiative transition from the lowest excited triplet state ( $T_1$ ) to the ground state ( $S_0$ ) (**Figure 1**). However, the emission from an excited triplet state can easily be quenched at room temperature under ambient conditions [11]. Thus, the challenge to get efficient RTP in purely organic materials is to find a way to promote the ISC process and suppress nonradiative decay.



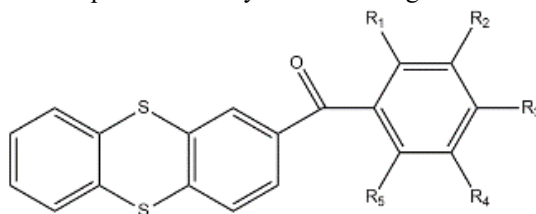
**Figure 1.** Jablonski diagram for the fundamental photophysical process in organic phosphorescence materials.

Halogen bonding is an emerging noncovalent interaction and widely recognized as an effective tool in crystal engineering [12]. It was reported that halogen bonding was energetically comparable to that of a strong hydrogen bond [13]. Additionally, halogen bonding tends to be much more directional than that of hydrogen bonding. These features make halogen bonding a unique tool for molecular recognition and the design of functional materials [14]. Recently, halogen bonding has been successfully applied to metal-free organic materials to realize highly efficient RTP. The mechanism of intermolecular halogen bonding-enhanced RTP contains two aspects: 1) suppressing molecular motions and 2) enhancing SOC. It needs to be explained that the enhanced SOC promotes both  $S_1 \rightarrow T_1$  ISC and  $T_1 \rightarrow S_0$  phosphorescence processes.

Thianthrene being an electron-donor with a stable mono- and bicationic forms [15,16] has been used in several materials, including small molecules [17]. In particular, phosphorescent properties of thianthrene crystals have already been demonstrated [18], but no study has been performed on its derivatives. Of particular interest are the room temperature phosphorescent (RTP) properties of thianthrene, which suggests this group can be used to promote dual fluorescence-phosphorescence at room temperature in its derivatives.

## Result and discussion

In this study we present the synthesis of thianthrene derivatives (**Figure 2**) examining the effect of the type of substituent on their RTP properties. All compounds were synthesized using Friedel - Crafts method.



Compound	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
R <sub>1</sub>	H	F	H	H	Br	H	Cl	Cl	Cl	H	H	H	H	H
R <sub>2</sub>	H	H	F	H	H	H	Cl	H	H	Cl	F	F	F	H
R <sub>3</sub>	H	H	H	F	H	Br	H	F	H	F	H	H	F	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
R <sub>4</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H
R <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	F	H	H	F	H	H

**Figure 2.** Schematic structure of synthesized molecules studied in this work.

Thermal properties such as melting temperature ( $T_m$ ), crystallization ( $T_{cr}$ ) and thermal degradation ( $T_{D-5\%}$ ) were investigated using thermogravimetric analysis (TGA) and Differential scanning calorimetry (DSC).

**Table 2.** Thermal properties of synthesized compounds.

Compound	$T_m$ , [°C]	$T_g$ (2 <sup>nd</sup> heating) [°C]	$T_{cr}$ , [°C]	$T_{ID-5\%}$ , [°C]
1	143	10	77	260
2	-	17	-	290
3	149	-	51	275
4	172	-	98	235
5	113	25	-	295
6	169	-	78	235
7	127	37	-	295
8	101	21	-	300
9	144	28	-	285
10	177	23	82	265

11	128	71	-	250
12	156	16	79	245
13	152	18	-	250
14	-	25	-	165

Absorption of the synthesized compounds were performed in diluted acetonitrile

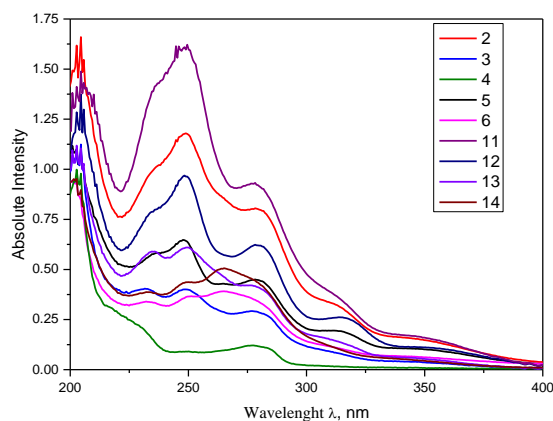


Figure 3. Absorption spectra of diluted MeCN solution of compounds 2, 3, 4, 5, 6, 11, 12, 13, 14.

Table 3. Absorption wavelength of compounds 2,5,6.

Compound	Wavelength, $\lambda_{abs}^{max}$ , nm
2	249, 278
5	266
6	248, 278
6	248, 278
11	278
12	248, 278
13	248
14	248, 278

## Conclusions

1. Thianthrene based compounds were synthesized, molecular structure were confirmed via NMR, FT-IR, mass spectrometry and X-ray diffraction analysis.

2. Thermal, optical properties of these compounds were explored. Thermal degradation temperatures of synthesized compounds are in range of 324 °C to 397 °C, melting point is in the range from 101 °C to 168 °C.

## References

1. G. N. Lewis, et al, Reversible Photochemical Processes in Rigid Media. A Study of the Phosphorescent State. J. Am. Chem. Soc., 63, 3005– 3018 (1941)

2. M. A. Baldo, et al., Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 395, 151–154 (1998)
3. C. A. DeRosa, et al., Oxygen Sensing Difluoroboron  $\beta$ -Diketonate Polylactide Materials with Tunable Dynamic Ranges for Wound Imaging, *ACS Sens.*, 1, 1366–1373 (2016)
4. G. Zhang, et al, A dual-emissive-materials design concept enables tumour hypoxia imaging. *Nat. Mater.*, 8, 747–751 (2009)
5. Z. An, et al., Stabilizing triplet excited states for ultralong organic phosphorescence. *Nat. Mater.* 14, 685–690 (2015)
6. C. Adachi, et al., Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *J. Appl. Phys.* 90, 5048–5051 (2001)
7. S. M. A. Fatemina, et al., Organic Nanocrystals with Bright Red Persistent Room-Temperature Phosphorescence for Biological Applications, *Angew. Chem.Int. Ed.*, 56, 12160–12164; *Angew. Chem.* 129, 12328–12332. (2017)
8. Z. W. Liu, et al., Red Phosphorescent Iridium Complex Containing Carbazole-Functionalized  $\beta$ -Diketonate for Highly Efficient Nondoped Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.*, 16, 1441–1448 (2006)
9. S. Hirata, Recent Advances in Materials with Room-Temperature Phosphorescence: Photophysics for Triplet Exciton Stabilization *Adv. Opt. Mater.*, 5, 1700116 (2017)
10. J. Chen, et al, Modulated emission from dark triplet excitons in aza-acene compounds: fluorescence versus phosphorescence. *New J. Chem.*, 41, 1864–1871. (2017)
11. E. M. Schulman, R. T. Parker, Room temperature phosphorescence of organic compounds. The effects of moisture, oxygen, and the nature of the support-phosphor interaction. *J. Phys. Chem.*, 81, 5105 (1977)
12. L. C. Gilday, et al, Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry. *Chem. Rev.* 115, 7118–7195 (2015)
13. E. Corradi, et al, Halogen Bonding versus Hydrogen Bonding in Driving Self-Assembly Processes *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 1782– 1786; *Angew. Chem.*, 112, 1852 – 1856. (2000)
14. A. Priimagi, et al., Halogen Bonding versus Hydrogen Bonding in Driving Self-Assembly and Performance of Light-Responsive Supramolecular Polymers. *Adv. Funct. Mater.*, 22, 2572 – 2579 (2012)
15. L.A. Tinker, A.J. Bard. Electrochemistry in liquid sulfur dioxide. 1. Oxidation of thianthrene, phenothiazine, and 9,10-diphenylanthracene. *J Am Chem Soc.*, **101(9)** 2316-9 (1979)
16. O. Hammerich, V.D. Parker., Organic Electrochemistry *Electrochimica Acta* **18** 537- 41. (1973)
17. J.M. Lovell, R.L. Beddoes, J.A. Joule. Synthesis of Thianthrene Derivatives Linked by Carbon Chains *Tetrahedron* **52(13)** 4745- 56 (1996)
18. A. Arena, et al. Analysis of the Phosphorescence of Thianthren Crystals. *Il Nuovo Cimento*, **15(12)** 1521-32 (1993)

# BIOAKTYVIŲ GAMTINIŲ MEDŽIAGŲ IMOBILIZAVIMAS AMFOTERINIO HIDROKSJETILKRAKMOLO DARINIUOSE

Ramunė Rutkaitė, Deimantė Simanavičiūtė, Miglė Babelytė

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, 50254, Kaunas  
[migle.babelyte@ktu.edu](mailto:migle.babelyte@ktu.edu)

## Įvadas

Siekiant išplėsti krakmolo panaudojimo galimybes jį galima modifikuoti keletą kartų, prijungiant tiek anijonines, tiek katijonines grupes. Toks krakmolo darinys yra vadinamas amfoteriniu krakmolu [1]. Tikėtina, kad dėl amfoterinio krakmolo molekulėje esančių katijoninių ir anijoninių grupių jo dariniai galėtų sudaryti polielektrolitinius kompleksus tiek su teigiamą krūvį, tiek su neigiamą krūvį turinčiais kompleksadariais. Tokių medžiagų taikymas yra labai patrauklus dėl jų bioskaidumo.

Pastaruoju metu ypač didelis dėmesys yra skiriamas ir biologiškai aktyviems junginiams, tokiems kaip fenolinės rūgštys. Šie junginiai naudingi dėl savo antioksidacinio bei antimikrobinio poveikio. Deja, biologiškai aktyvių junginių panaudojimą daugeliu atvejų riboja didelis jų nestabilumas. Minėti junginiai yra jautrūs temperatūrai, pH, šviesos poveikiui. Vienas iš būdų sumažinti jų nestabilumą, gali būti šių junginių imobilizavimas, naudojant bioskaidžius gamtinius polimerus.

Šio darbo tikslas - gauti skirtingo pakeitimo laipsnio amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinius ir ištirti jų sąveiką su katijoniniais, anijoniniais junginiais vandenyje, tame tarpe ir su fenolinėmis rūgštimis.

## Tyrimo objektas ir metodika

### Amfoterinio hidroksietilkrakmolo sintezė

Vykdamas hidroksietilkrakmolo (HOEK) eterinimo reakciją (2,3-epoksiopropil)trimetilamonio chloridu (EPTMAC) 45 °C temperatūroje, šarminėje terpėje buvo atlikta katijoninio hidroksietilkrakmolo (KOEK) sintezė [2]. Naudojant skirtingus molinius reagentų kiekius, buvo gauti du skirtingo pakeitimo laipsnio katijoninio hidroksietilkrakmolo dariniai: KOEK (PL=0,29) bei KOEK (PL=0,58) (žr. 1 lentelę). Po reakcijos gauti skirtingo pakeitimo laipsnio katijoninio hidroksietilkrakmolo dariniai buvo gryninti Soksleto aparate 24 valandas ir po to išdžiovinti.

Naudojant du katijoninio hidroksietilkrakmolo darinius KOEK (PL=0,29) ir KOEK (PL=0,58) ir skirtingus monocloracto rūgšties (mClAR), NaOH kiekius, buvo susintetinti keturi skirtingo katijoninių ir anijoninių grupių pakeitimo laipsnio amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai (žr. 2 lentelę). Visos reakcijos vykdytos 55 °C temperatūroje, 5 valandas. Po reakcijų gauti kleisterizuoti KOEK/AOEK dariniai gryninti dializuojant distiliuotame vandenyje, naudojant modifikuotos celiuliozės membraną. KOEK/AOEK dariniai išdžiovinti iš dializuotų tirpalų išgarinant vandenį ir liofilizuojant.

### Amfoterinio hidroksietilkrakmolo polielektrolitinių kompleksų gavimas

Polikompleksų sudarymui buvo naudojami susintetinti skirtingo anijoninių grupių pakeitimo laipsnio amfoteriniai hidroksietilkrakmolo dariniai (KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>; KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>) ir kompleksadariai: natrio tripolifosfatas (NaTPP) ir polidialildimetilamonio chloridas (PDADMACl). Įvairios sudėties polielektrolitiniai kompleksai buvo sudaryti į skirtingos koncentracijos amfoterinio hidroksietilkrakmolo vandeninius tirpalus, maišomus magnetine maišykle, lėtai lašinant įvairios koncentracijos NaTPP arba PDADMACl tirpalą. Vykstant netirpių polikompleksų susidarymui esant pH 6-7, buvo stebimas momentinis netirpių dalelių atsiradimas tirpale.

### Kavos rūgšties adsorbcija amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniais

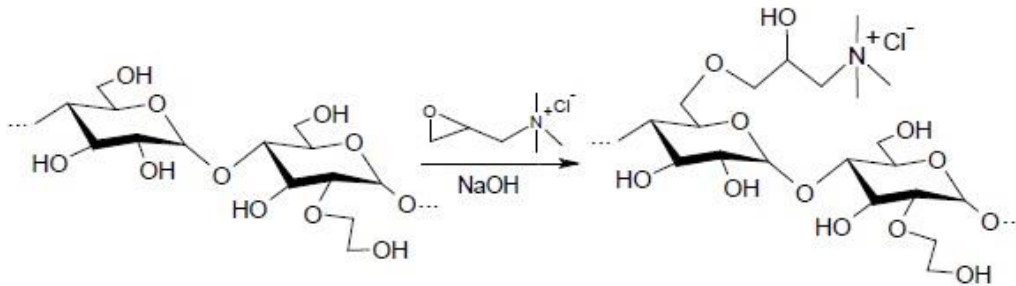
Tiksliai atsvertas KOEK<sub>0,57</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> arba KOEK<sub>0,57</sub>/AOEK<sub>0,58</sub> kiekis (0,05 g) buvo suberiamas į 250 ml konusinę kolbą ir užpilamas 100 ml iš anksto paruošto kavos rūgšties (KVR) tirpalo. Tokiu būdu buvo paruošta po

septynis kiekvieno polimero bandinius. Kolbos buvo užkimštos ir įstatytos į termostatuojamą vandens vonią su kratykle WB-14 (Mammert, Vokietija), kurioje temperatūra palaikoma  $\pm 1$  °C tikslumu. Kratyklė judėjo 135 judesių per minutę dažniu. Bandiniai buvo išimti iš kratyklės atitinkamai po 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180 minučių, tirpalai nufiltruoti per popierinį filtrą ir UV spektroskopijos pagalba buvo nustatytas nesureagavusios KVR kiekis bei paskaičiuotas amfoterinio krakmolo dariniu adsorbuotos KVR kiekis.

## Rezultatai ir jų aptarimas

### Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių sintezė

Skirtingo pakeitimo laipsnio (PL) katijoninio hidroksietilkrakmolo dariniai (KOEK) buvo gauti vykdant eterinimo reakciją. Hidroksietilkrakmolas (HOEK) buvo eterinimas (2,3-epoksipropil)trimetilamonio chloridu (EPTMAC) šarminėje terpėje [2] (1 pav.).

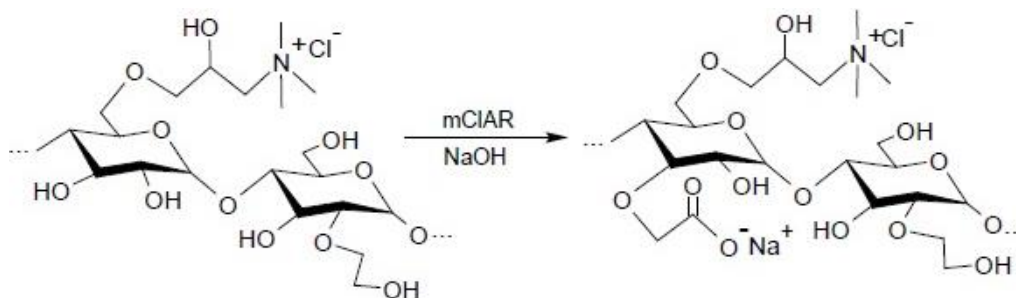


1 pav. Katijoninio hidroksietilkrakmolo sintezė

1 lentelė. Reakcijos mišinių sudėtis ir gautų katijonių hidroksietilkrakmolo darinių charakteristikos

Katijoninis hidroksietilkrakmolo darinys	Molinis reagentų santykis				Nustatytas katijonių grupių pakeitimo laipsnis
	HOEK	EPTMAC	NaOH	H <sub>2</sub> O	
KOEK <sub>0,29</sub>	1	0,35	0,04	3	0,29
KOEK <sub>0,58</sub>	1	1,02	0,04	8,2	0,58

Naudojant skirtingus reagentų kiekius pirmosios modifikavimo reakcijos metu buvo gauti du skirtingo katijonių grupių pakeitimo laipsnio dariniai: KOEK (PL=0,29) ir KOEK (PL=0,58) (žr. 1 lentelę). Šie katijoniniai hidroksietilkrakmolo dariniai antroje stadijoje buvo toliau eterinami natrio monochloracto rūgštimi (mClAR) taip pat šarminėje terpėje (2 pav.).



2 pav. Amfoterinio hidroksietilkrakmolo gavimas

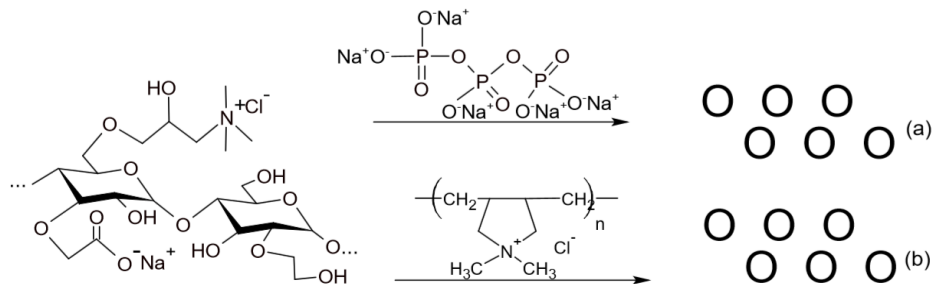
Naudojant skirtingus molinius reagentų kiekius buvo gauti keturi skirtingų katijoninių ir anijoninių grupių pakeitimo laipsnio amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai (2 lentelė).

**2 lentelė.** Reakcijos mišinių sudėtis ir gautų amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių charakteristikos

Amfoterinis hidroksietilkrakmolo darinys	Molinis reagentų santykis				Nustatytas katijoninių grupių pakeitimo laipsnis	Nustatytas anijoninių grupių pakeitimo laipsnis
	KOEK	mCIAR	NaOH	H <sub>2</sub> O		
KOEK <sub>0,29</sub> /AOEK <sub>0,27</sub>	1	1	2,4	90	0,29	0,27
KOEK <sub>0,29</sub> /AOEK <sub>0,55</sub>	1	1,5	3,6	90	0,29	0,55
KOEK <sub>0,58</sub> /AOEK <sub>0,25</sub>	1	1	2,4	90	0,58	0,25
KOEK <sub>0,58</sub> /AOEK <sub>0,57</sub>	1	1,5	3,6	90	0,58	0,57

### Polielektrolitinių kompleksų gavimas

Skirtingo anijoninių grupių pakeitimo laipsnio amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai (KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>, KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>) buvo panaudoti sąveikai su polianijonu natrio tripolifosfatu (NaTPP) ir polikatijonu polidialidimetilamonio chloridu (PDADMACl) vandenyje tirti, kaip parodyta 3 pav.



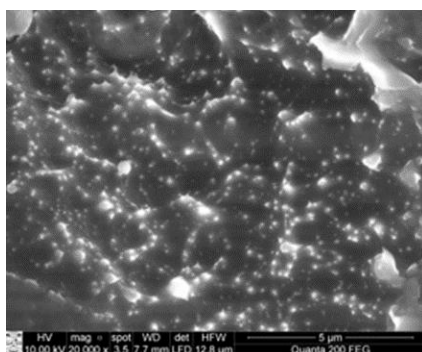
**3 pav.** Polielektrolitinių kompleksų sudarymo schema: (a) KOEK/AOEK-NaTPP netirpių polikompleksų susidarymas; (b) KOEK/AOEK-PDADMACl netirpių polikompleksų susidarymas

Gautos polielektrolitinių kompleksų dalelės, amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinio koncentracijai vandeniniame tirpale esant 0,5 g/l, o polianijono NaTPP arba polikatijono PDADMACl koncentracijai kintant nuo 0,3 iki 3 g/l. Sudarytų polikompleksų dalelės buvo charakterizuotos, atliekant dzeta potencialo, dalelių dydžio (žr. 3 lentelę) ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) matavimus.

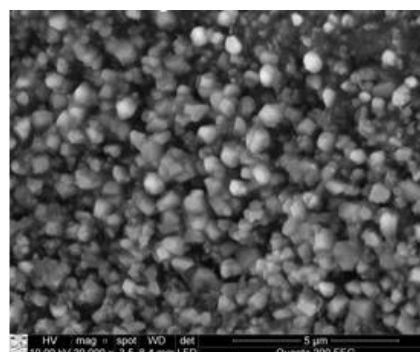
**3 lentelė.** KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> – NaTPP bei KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> – PDADMACl dalelių charakteristikos

Bandinio nr.	KOEK <sub>0,29</sub> /AOEK <sub>0,27</sub> konc. tirpale, g/l	NaTPP konc. tirpale, g/l	Dzeta potencialas, mV	Dalelių dydis, nm
1	0,5	0,3	5,36±1,62	113,4±5,41
2	0,5	0,5	3,62±0,31	112,1±12,62
3	0,5	1	-0,88±0,17	115,8±6,85
4	0,5	2	-1,62±0,31	120,1±1,80
5	0,5	3	-7,40±2,82	167,8±36,07
Bandinio nr.	KOEK <sub>0,29</sub> /AOEK <sub>0,27</sub> konc. tirpale, g/l	PDADMACl konc. tirpale, g/l	Dzeta potencialas, mV	Dalelių dydis, nm
1	0,5	0,3	4,95±0,32	241,83±5,96
2	0,5	0,5	2,80±0,21	299,47±9,83
3	0,5	1	3,78±0,33	282,47±16,33

4	0,5	2	4,55±0,26	474,73±9,64
5	0,5	3	6,28±0,25	695,63±18,07



(a)



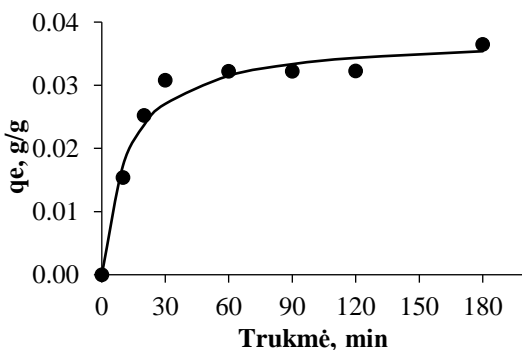
(b)

4 pav. KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-NaTPP (bandinio nr. 3) (a) ir KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-PDADMAC (bandinio nr. 3) (b) polikompleksų dalelių SEM nuotraukos (didinimas 20 000 kartų)

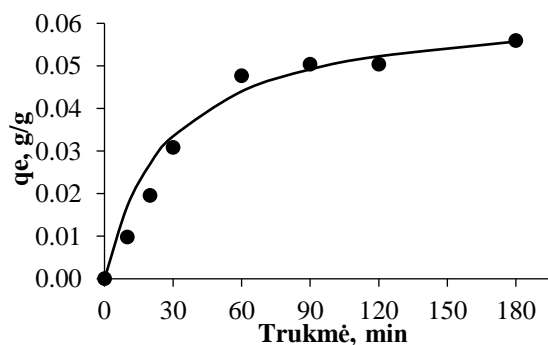
Kaip matyti iš 3 lentelėje pateiktų duomenų ir 4 pav. pateiktų dalelių SEM nuotraukų, gautos polikompleksų dalelės yra submikroninio dydžio. KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> – NaTPP dalelės yra mažesnės negu KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> – PDADMAC dalelės. Taip pat pastebėta, kad didėjant NaTPP arba PDADMAC koncentracijai vandenyje, susidarantių kompleksų dalelių dydis didėja.

#### KVR adsorbcija amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniais

Vandenyje netirpūs amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> buvo panaudoti sąveikai su kavos rūgštimi vandenyje, vykdant adsorbcijos procesus, tirti. Nustatyta, kad į KVR vandeninį tirpalą įdėjus amfoterinio hidroksietilkrakmolo (KOEK/AOEK) granulių, jos adsorbuoja kavos rūgštį, amfoterinio hidroksietilkrakmolo katjoninėms grupėms sąveikaujant su KVR anijoninėmis karboksigrupėmis. Pirmiausiai buvo iširta per kiek laiko yra pasiekama adsorbcijos proceso pusiausvyra. Kaip matyti iš 5 (a) pav. pateiktos kinetinės kreivės, KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> pusiausvyra nusistovi po 60 min. nuo proceso pradžios. Tuo tarpu pusiausvyra tarp KVR, adsorbuotos kitu amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniu KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> ir KVR likusios tirpale nusistovi po 80 min. nuo bandymo pradžios (5 pav. (b)). Tam, kad adsorbcijos proceso pusiausvyra būtų pilnai pasiekta, vykdant kitus KVR adsorbcijos amfoteriniais hidroksietilkrakmolais tyrimus, adsorbciją buvo nuspręsta vykdyti 90 minučių. Papildomos informacijos apie sąveikos jėgas tarp amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir KVR galima gauti iš pusiausvirosios adsorbcijos duomenų ir jiems aprašyti taikomų matematinų adsorbcijos modelių.



(a)



(b)

5 pav. KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> (a) ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> (b) dalelėmis adsorbuotos KVR kiekio priklausomybė nuo adsorbcijos trukmės 30 °C temperatūroje

## **Išvados**

1. Vykdamt bulvių hidroksietilkrakmolo modifikavimo reakcijas buvo gauti keturi skirtingo katijoninių ir anijoninių grupių pakeitimo laipsnio amfoteriniai hidroksietilkrakmolo dariniai.
2. Ištirtas gautų amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir natrio tripolifosfato bei polidialidimetilamonio chlorido polielektrolitinių kompleksų vandenyje susidarymas. Gautos kompleksų dalelės charakterizuotos naudojant spektroskopinius, šviesos sklaidos ir elektroninės mikroskopijos metodus.
3. Ištirta vandenyje netirpių amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir kavos rūgšties sąveika vandenyje.

## **Literatūra**

1. O. B. Wurzburg. Modified starches: properties and uses. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, p. 277 (1986).
2. R. Rutkaitė, J. Bendoraitienė, R. Klimavičiūtė, E. Lekniūtė, I. Narmontaitė, V. Šinkūnaitė. Charged starch nanoparticles prepared by polyelectrolyte complex formation, *Chemija*, 23, 4, 328 – 335 (2012).

# FORMATION AND INVESTIGATION OF COPPER SULFIDE LAYERS ON POLYPROPYLENE

Eglė Balčiūnaitė, Edita Paluckienė, Rasa Alaburdaitė

<sup>1</sup> Kaunas University of Technology, Radvilėnų Rd. 19, 50254 Kaunas, Lithuania  
[eglbali@ktu.lt](mailto:eglbali@ktu.lt)

## Introduction

Formation of various chemical compounds on films has been recognized for many years. Usage of polymer films with electroconductive layers has been increasing due to their elasticity, resistance against corrosion and low toxicity. Thin film coating of copper sulfide layers is diverse because of various stoichiometries that they form at room temperature: covellite (CuS), spionkopite (Cu<sub>1,393</sub>S), djurlite (Cu<sub>1,9375</sub>S) and others. Depending on their stoichiometric configuration and electrical conductivity they can be used as conductors, semiconductors and insulators [1, 2]. Because of these properties they have a promising application in solar control coatings and photovoltaic devices, polarizers or infrared radiation [3], chemical sensors [4], catalysts [5], superconductors [6].

Electrically conductive Cu<sub>x</sub>S layers on polymers can be deposited on the thin film using these methods: vacuum evaporation, active reactive evaporation [7], electroless deposition [8], successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) [1], chemical bath composition [6, 9], sorption-diffusion methods [10]. Using the last-mentioned method, the copper sulfide layers are initially treated by a sulfurization agent: sodium polysulfides [11], polythionic acids and polythionates [12, 13, 14], thiourea solutions [15] and sulfur [16]. In the next step the polymer films are treated with an aqueous Cu (I/II) salt solution [15, 16].

Polypropylene (PP) is a resistant material towards chemicals and various organic and inorganic solvents. This plastic also has good resistance to impact, good dielectric properties, has a high melting point, low density (900 kg/m<sup>3</sup>). The global consumption of this plastic means that the plastic always has new methods of application. [17]

The aim of this study was to form non-stoichiometric copper sulfide Cu<sub>x</sub>S coatings on polypropylene (PP) films. Investigation of film color change, X-ray diffraction, water contact angle, UV/VIS, were carried out in this experiment.

## Materials and methods

Copper sulfide layers were formed on 15 × 17 mm, 150 μ thickness isotactic polypropylene (PP) (Proline X998, KWH Plast, Finland) matrix. The reagents used in this experiment were analytically pure, fresh, prepared using distilled water. The formation of these layers was carried out in atmospheric pressure conditions and in a glass reactor using the sorption-diffusion method.

The first step was initial surface pre-treatment of the hydrophobic surface. First, the samples were cleaned in an ultrasonic bath with acetone and ethanol to remove the organic material of the surface for 10 minutes at 20°C both times. The average weight loss is small: 0,19 g/m<sup>2</sup>. Then the PP films were held in an oxidizing solution bath consisting of 0,05M potassium permanganate (KMnO<sub>4</sub>) and 2M hydrochloric acid (HCl) at 60°C temperature for 5 hours to enhance their adhesive properties [17].

After the initial pre-treatment the PP films were sulfurized in an acidic (HCl 1:1 H<sub>2</sub>O) bath solution of 3M thiourea ((NH<sub>2</sub>)CS) and 0,005M ammonium persulfate ((NH<sub>4</sub>)S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) additive at 60°C.

The final Cu<sub>x</sub>S layers were formed with 0,4M aqueous solution of CuSO<sub>4</sub> and 0,03M hydroxylamine sulfate ((NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) as reducing agents for 1-12 minutes at 80°C. After the formation of these layers were washed with distilled water and treated in an oven for 1 hour at 80°C.

Absorbance of the films was characterized by UV/VIS spectrometer SPECTRONIC® GENESYS8 (Perkin Elmer, USA). The wavelength of the film measurement was carried out at 280-1100 nm wavelength.

Water contact angle measurements were carried out using Biolin Scientific Theta Light contact angle meter. A distilled water drop was released onto the test layer surface using a syringe. The drop's geometry was acquired by a

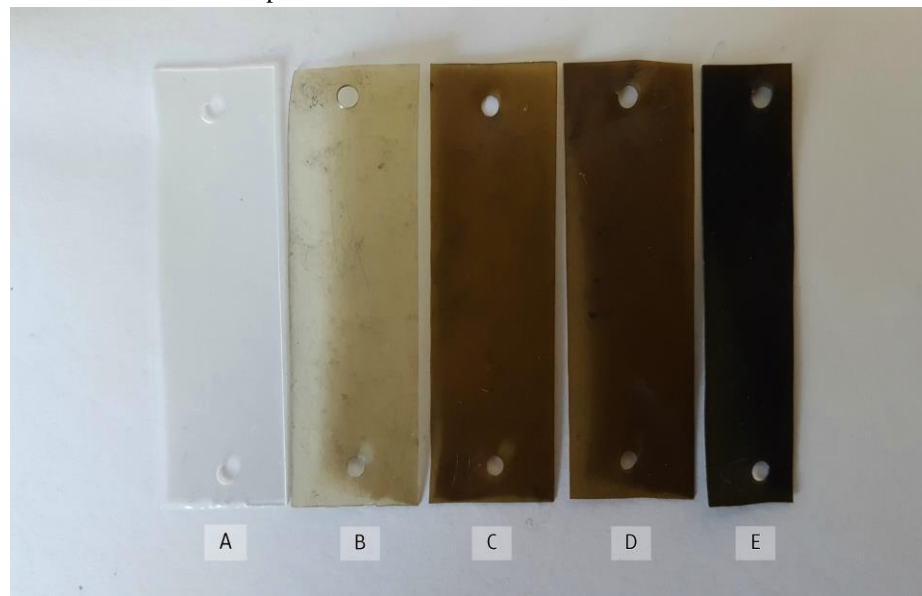
numerical camera and transmitted to a computer workstation to calculate the WCA value. All WCA data were averaged from two measurements. Instrument specifications: measuring range varied from  $0^\circ$ , mN/m to  $180^\circ$ , mN/m with an accuracy of  $\pm 0.1^\circ$ , mN/m. USB3 digital camera was used. Light source was created with LED based background lighting.

The X-ray diffraction analysis was performed on the D8 Advance diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) operating at the tube voltage of 40 kV and tube current of 40 mA. The X-ray beam was filtered with Ni 0,02 mm filter to select the Cu  $K\alpha$  wavelength. Diffraction patterns were recorded in a Bragg-Brentano geometry using a fast counting detector Bruker LynxEye based on a silicon strip technology. The samples were scanned over the range  $2\theta = 3-60^\circ$  at a scanning speed of  $6^\circ \text{ min}^{-1}$  using a coupled two theta/theta scan type. The peaks obtained were identified based on those available in PDF-2 database [19]. Diffractograms of deposited layers were processed using the software packages Search Match, ConvX, Xfit and Microsoft Office Excel.

The samples were weighed using KERN ABJ 220-4M analytical scales with 0,0001 precision. Oven treatments for film complete dryness were carried out using SNOL 6,7/1300 electric oven with 2,4 kW power, 220V voltage and 50 hZ frequency. The films were laid out on a sheet and dried for the required time for maximum water withdrawal. Water bath deposition was achieved using Julabo 5 thermostat for required temperatures for solvents. All the above lastly mentioned devices were auxiliary for this experiment.

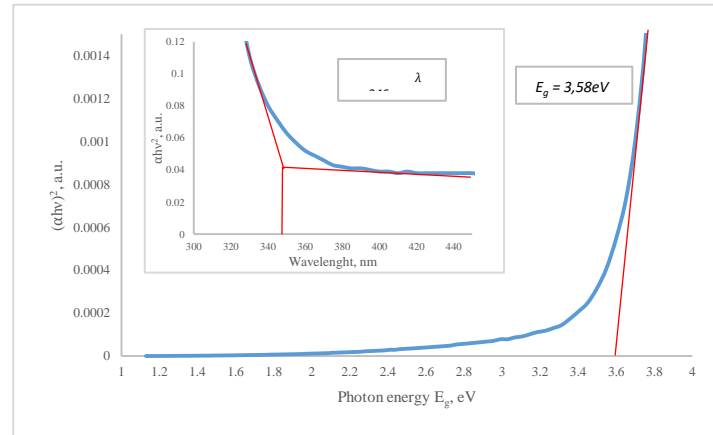
### Results and discussion

*Visual inspection.* Color intensity of the PP films with  $\text{Cu}_x\text{S}$  layers can be organoleptically seen directly dependent on the treating time. Using hydroxylamine sulfate, the films were composited of a dark brown layer with a reddish tint. The colors can be seen in the picture below.

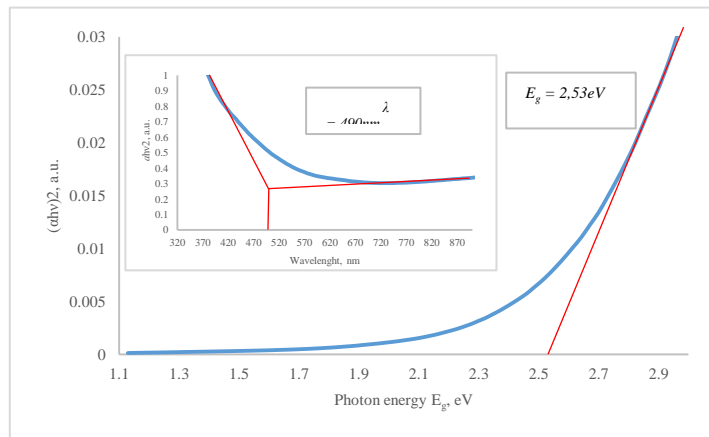


**Fig. 1** Samples of non-treated (A) and treated in Cu(I/II) solution using hydroxylamine sulfate as a reducing agent for different time durations: 1 min (B), 6 min (C), 9 min (D), 12 min (E).

UV/VIS analysis. The experiment was carried out at room temperature and the chosen wavelength was 280-1100 nm.



a



b

**Fig. 2** A plot of  $(\alpha hv)^2$  versus Photon energy  $E_g$  of: a - sulphurized film; b - film formed with  $Cu_xS$  and hydroxylamine sulfate as a reducing agent for 12 minutes.

From the experiment we can see that graphs have a linear part. The optical bandgap  $E_g$  of sulphurized and  $Cu_xS$  thin films was determined from the absorption spectra using Tauc's relation:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n$$

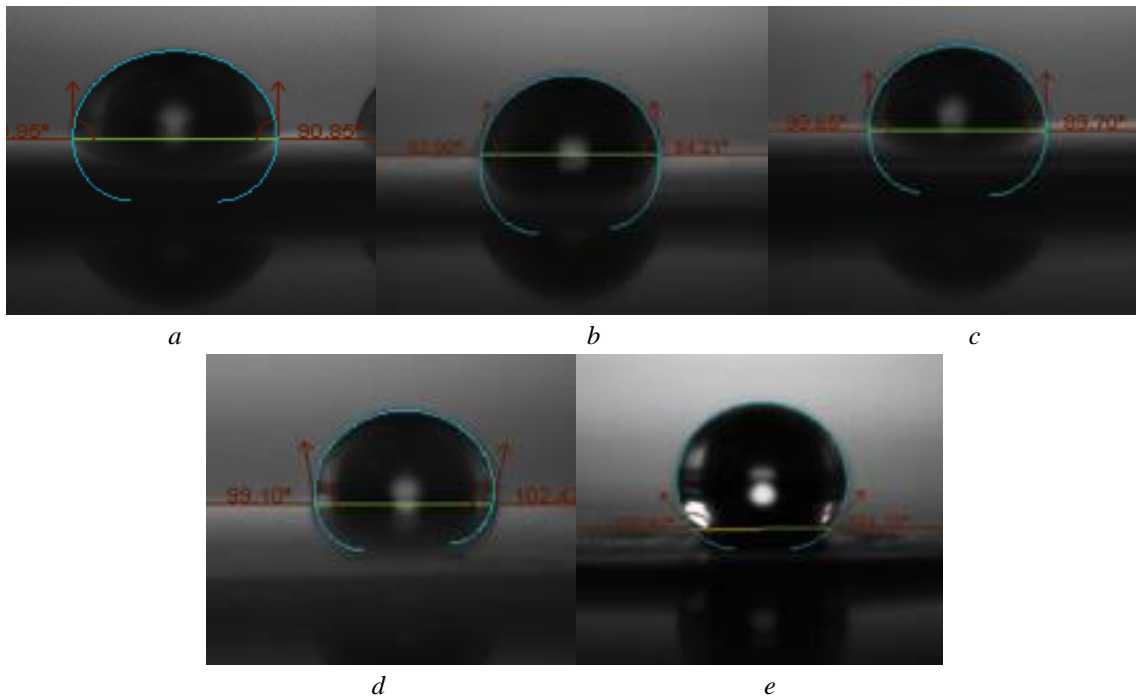
- $\alpha$  – optical absorption coefficient;
- $hv$  – photon energy;
- $A$  – the optical transition dependent constant;
- $E_g$  – the optical energy bandgap;
- $n$  – characterizes the transition.

Films with a sulfurized layer have a measured band gap of  $E_g = 3,58\text{eV}$ . This indicated that the film absorption begins at 346 nm, Films that have been formed with  $Cu_xS$  and hydroxylamine sulfate as a reducing agent for 12 minutes have a measured band gap of  $E_g = 2,53\text{eV}$  [20]. This indicates that the film absorption starts at 490 nm. The values of band gaps vary: sulfurized layers have a higher band gap value than films with formed  $Cu_xS$  layers.

*Water contact angle measurement.* The purpose of this analysis is to measure and see the degree of surface wetting between the films and the drop of distilled water. High surface wettability can be understood as a value below  $90^\circ$  which indicates small contact angles and low surface wettability can be understood as a value above  $90^\circ$  which indicates high contact angles.

In our experiment contact angles varied between  $90^\circ$  and  $130^\circ$  degrees because of different processing conditions. Non-treated PP samples were more hydrophilic than PP films with  $\text{Cu}_x\text{S}$  layers. That means that after the film processing the films became more hydrophobic than before processing.

Also values above  $90^\circ$  indicate that the surface has gone through little or no processing and values below  $90^\circ$  indicate that the surface has been through surface processing. That means our experiment and its conditions had a light surface processing conditions which did not damage the films.



**Fig. 3** Photos of samples and their contact angle measurements: a - not treated; b - pre-treated; c - oxidized; d - sulfurized; e -  $\text{Cu}_x\text{S}$  layers formed with hydroxylamine sulfate for 12 minutes.

*X-ray diffraction analysis.* The aim of this analysis was to see what kind of composites were formed on the films, what is their structure, physical properties [19]. There is a lot of composites which can be formed from  $\text{Cu}_x\text{S}$  phases on their own. As seen from this analysis of modified PP the most dominant composite is beta-sulfur and djurleite in samples using hydroxylamine sulfate as a reducing agent.

The peaks of semi-crystalline PP, in accordance with JCPDS 00-050-2397, appear at  $14.00^\circ$  (110),  $16.85^\circ$  (040),  $18.47^\circ$  (130),  $21.01^\circ$  (111), and  $21.81^\circ$  ( $-131$ ). Analysis of sulphurized PP shows Beta-sulfur S [34-941] with peak at  $21.84^\circ$  ( $-202$ ). XRD analysis of the PP samples with  $\text{Cu}_x\text{S}$  layers has shown the presence of djurleite  $\text{Cu}_{1.9375}\text{S}$  [71-1383],  $18.50^\circ$  ( $-402/402$ ), and  $21.84^\circ$  ( $422/-512$ ) [19].

### Conclusions

1. The film composition of  $\text{Cu}_x\text{S}$  layers became darker in color dependent on treating time. Dark brown layers with a reddish tint were achieved using hydroxylamine sulfate as a reducing agent.
2. UV/VIS analysis showed that the values of band gaps vary: sulfurized layers have a higher band gap value than films with formed  $\text{Cu}_x\text{S}$  layers.

3. Water contact angle analysis showed that the deposited films had lower wettability than not treated samples.
4. X-ray diffraction analysis showed that different phases were formed on the PP film. The most dominant phases were beta-sulfur and djurleite.

### References

1. Pathan, H. M.; Desai, J. D.; Lokhande, C. D., Modified chemical composition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu<sub>2</sub>S) thin films. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, p. 202(1–2).
2. I. Popovici, L. Isac, A. Duta, Electrical Conductivity in Copper Sulfides -Influence of the Deposition Parameters and Precursor's Concentration, *Bulletin of the Transilvania University of Brasov* 2 (51), 193-196 (2009).
3. M.T.S. Nair and P.K. Nair, SnS-Cu<sub>x</sub>S thin-film combination: a desirable solar control coating for architectural and automobile glazings, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 24(3), 450–453 (1991).
4. U. Shamraiz, R.A. Hussain, A. Badshah, Fabrication and applications of copper sulfide (CuS) nanostructures, *J. Solid State Chem.* 238, 25–40 (2016).
5. H. Ren, W. Xu, S. Zhu, Z. Cui, X. Yang, A. Inoue, Synthesis and properties of nanoporous Ag<sub>2</sub>S/CuS catalyst for hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Acta* 190, 221–228 (2016).
6. R.S. Mane, C.D. Lokhande, Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films, *Mater. chem. phys.* 65(1), 1–31 (2000).
7. I. Grozdanov, M. Najodski, *J. Solid State Chem.*, 114(2), 469 (1995).
8. A. Žebrauskas, *Chem. Technol.*, 1(3), 39 (1996).
9. A. Žebrauskas, R. Spirikavičienė, M. Baranauskas, Adhesion improvement of polymeric substrates by the application of a copper sulfide coating, *J. Adhesion. Sci. Technol.* 4, 25–33 (2012).
10. R. Maciulevičius, V. Janickis, R. Ivanauskas, *Chemija*, 11(4), 141 (2000).
11. V. Janickis, R. Maciulevicius, R. Ivanauskas, I. Ancutiene, *Mater. Sci.-Poland*, 23(3), 715 (2005).
12. I. Ancutiene, V. Janickis, R. Ivanauskas, *Appl. Surf. Sci.*, 252(12), 4218 (2006).
13. V. Janickis, *Polythionates. Monography, Technology, Kaunas* (2006).
14. V. Janickis, N. Petrašauskienė, *Chemija*, 28(4), 214 (2017).
15. R. Alaburdaitė, E. Paluckienė, S. Grevys, Comparison of the surface characteristics of polyethylene and polypropylene films and polyester textile coated with electroconductive copper sulfide thin films, *Chalcogenide Lett.* 13(12), 529-536 (2016)
16. R. Alaburdaitė, E. Paluckienė, Investigation of Cu<sub>x</sub>S layers on polypropylene film formed by using different sulfuring agents, *Chalcogenide Lett.* 15(3), 139-149 (2018).
17. H. G. Karian, *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded*, 2003, p. 25.
18. S.L. Favaro, A.F. Rubira, E.C. Muniz, E. Radovanovic, Surface modification of HDPE, PP, and PET films with KMnO<sub>4</sub>/HCl solutions, *Polym Degrad Stab* 92, 1219–1226 (2007).
19. PDF-2 International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard Newtown Square, PA 19073–3273 USA.
20. L. Isaca, I. Popovicia, A. Enesca , A. Duta, Copper Sulfide (Cu<sub>x</sub>S) Thin Films as Possible p-Type Absorbers in 3D Solar Cells, Brasov, 2009, p. 76.

# ASPERGILLUS NIGER AUGIMO OPTIMIZAVIMAS IR JO PANAUDOJIMAS CITRINŲ RŪGŠTIES GAVIMUI

Tadas Budginas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254, Kaunas, Lietuva,  
[tadas.budginas@ktu.edu](mailto:tadas.budginas@ktu.edu)

## **Įvadas**

Citrinų rūgštis yra plačiai naudojama medžiaga, kurios poreikis kiekvienais metais auga. Daugiausiai ji yra gaminama fermentacijos būdu panaudojant įvairias *Aspergillus niger* grybo rūšis. Fermentacijai kaip mitybinės terpės yra naudojamos pramonės atliekos, kuriose yra sacharidų, todėl sumažinami ir atliekų kiekiai. Citrinų rūgšties išėiga kinta priklausomai nuo to kokia terpės sudėtis, koks sacharidas ir kokia grybo rūšis panaudojama [1]. Į tai ir gilinamasi šiame tyrime siekiant išgauti didžiausią citrinų rūgšties kiekį iš skirtingų mitybinių terpių.

Citrinų rūgšties panaudojimo sritys gana plačios, pradedant maisto pramone, baigiant medicina. Citratas natūraliai susidaro kiekviename organizme, todėl laikomas kaip nekenksmingas maisto priedas organizmui. Maisto ir gėrimų pramonėje, citrinų rūgštis panaudojama kaip rūgštingumą reguliuojanti medžiaga ir žymima E330. Šioje pramonės srityje sunaudojama didžioji dalis citrinų rūgšties. Citrinų rūgštis taip pat naudojama kaip plastiklis, arba kaip elektrolitų sudedamoji dalis. Didelis citrinų rūgšties kiekis sunaudojamas ir medicinoje. Čia citrinų rūgštis įeina į kai kurių vaistų sudėtį, kaip pH reguliuojanti medžiaga, ir taip pat plačiai naudojama donorų kraujo apsaugojimui sandėliavimo metu nuo koaguliacijos. Pastaraisiais metais citrinų rūgštis plačiai pradėta naudoti ir kaip ploviklių sudedamoji dalis.

Atrandama vis daugiau citrinų rūgšties panaudojimo nišų. Todėl jos poreikis stipriai didėja ir vis daugiau šalių kuria gamyklas kuriose citrinų rūgštis gaminama fermentacijos būdu. Fermentacijai panaudojamas vis platesnis žaliavų diapazonas ir įmonėms pravartu savo pramonines atliekas paversti plačiai naudojama ir reikalinga medžiaga [6].

Darbo tikslas - fermentacijos būdu gauti citrinų rūgštį, naudojant *Aspergillus niger*, taip pat nustatyti palankiausią anglies šaltinį ir kitus terpės parametrus optimalias produkto gamybai.

## **Tyrimo objektas ir metodika**

Net ir paprasčiausiai citrinų rūgšties fermentacijai atlikti reikalingas didelė procesų kontrolė ir naudojamų reagentų patikimumas, bei naudojamų reagentų koncentracijų aukštas tikslumas. Kaip modelinis mikroorganizmas citrinų rūgšties gamybai naudotas *A. niger* grybo DSM 2143 kultūra [3]. Iki fermentacijos pradžios grybų kultūra auginta ant standžios agaros terpės 7 dienas. Siekiant paruošti inokuliuotą sporų suspensiją į Petri lėkštelės įpilamas 0,01% Tween-80 vandeninis tirpalas. Tirpalas praskiedžiamas iki sporų koncentracijos 10<sup>6</sup> sporų/ml. Vienas mililitras sporų suspensijos pasėjamas į 50ml mitybinę fermentacijos terpę.

Fermentacija vykdoma termostatuojamame kratytuve "BIOSAN ES-20" 28-30°C laipsnių temperatūroje ir vykstant maišymui 190 apsisukimų per minutę greičiu. Kaip fermentacijos talpykla naudojama Erlenmejerio kolba su vamzdeliu kolbos dugne tiekti orą į terpę, tinkamam deguonies palaikymui. Fermentacijai naudojama skysta sintetinė terpė, kurios rūgštingumas pradžioje fermentacijos nustatomas 5,6 naudojant sieros rūgštį. Siekiant nustatyti tinkamiausią anglies šaltinį naudoti substratai: gliukozė, sacharozė, maltozė, fruktozė. Eksperimento metu palaikoma tokia pati terpės elementinė sudėtis, elementų kiekis keičiamas tik tuomet, kuomet nustatomos kitos optimalios sąlygos fermentacijai [5].

Eksperimento metu periodiškai nustatinėjami fermentacijos metabolitai ir jų kiekis. Citrinų rūgšties kiekiui nustatyti naudotas 1ml filtruotos skystos terpės, kuri sumaišoma su 1ml piridino ir 5ml acto anhidrido ir viskas sumaišoma mėgintuvėlyje [2]. Mėgintuvėliai su mėginiais kaitinami vandens vonioje 32°C temperatūroje pusę valandos. Atvėsinus mėgintuvėlius tiriamieji mėginiai išmatuojami spektrofotometru. Terpėje esant citrinų rūgšties mėginyje susidaro rusvos spalvos kompleksiniai junginiai. Spalvos intensyvumas priklauso nuo citrinų rūgšties kiekio, kuris nustatomas spektrofotometriniu metodu 420nm bangos ilgyje.

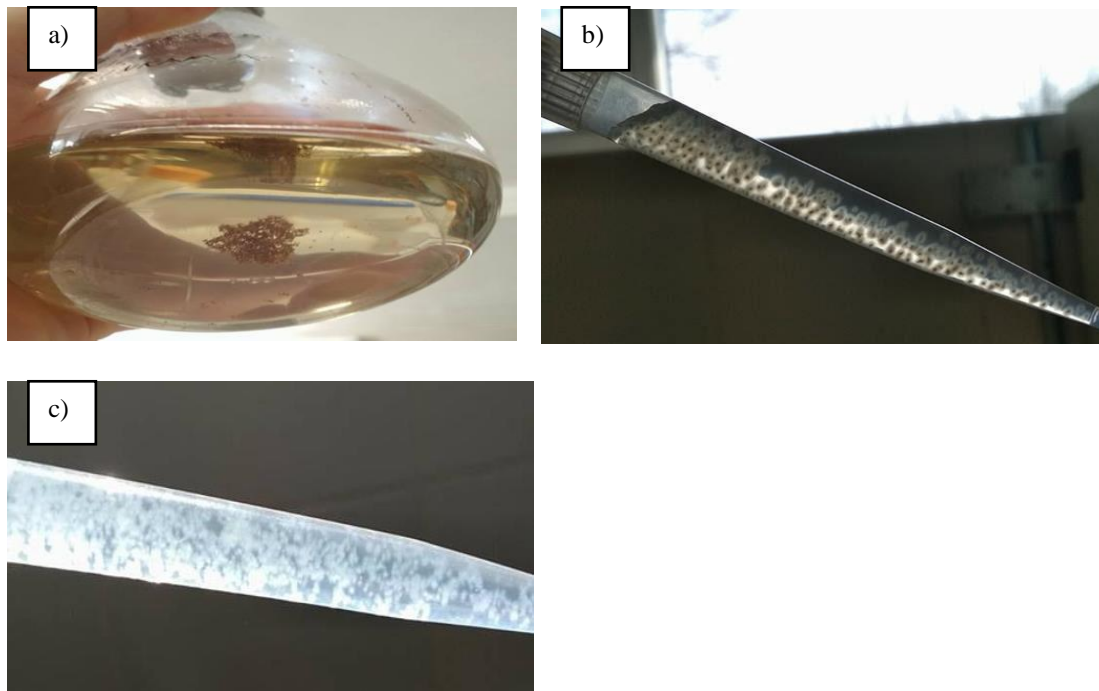
Siekiant įvertinti sacharidų suvartojimą mitybinėje terpėje periodiškai buvo nustatinėjamas jų kiekis. Cukraus kiekis nustatomas Benedikto reagentu. Šis reagentas nustato redukuojančius cukrus, tačiau esant rūgščiai terpei disacharidai hidrolizuojasi ir tada galima tokioje terpėje aptikti likusių sacharidų kiekį. Benedikto reagentu cukraus kiekis nustatytas dvejopai: tiriant redukuoto reagento sugertį prie 680nm šviesos spektro ir išmatuojant išsiskyrusio elementinio vario svorį. Reakcija vykdoma 5min 90°C temperatūroje ir gautas tirpalas nufiltruojamas arba nucentrifuguojamas.

Gauti eksperimentų rodmenys patikrinti išgaunant ir išgryninant citrinų rūgštį, bei palyginant gautą kiekį su analitiniu metodu užfiksuotu citrinų rūgšties kiekiu [8].

### Rezultatai ir jų aptarimas

Siekiant nustatyti tinkamiausią terpę buvo išbandytos keletą ankstesniuose tyrimuose naudotų optimalių terpių sudėtys. Knygoje [2] pateiktoje skystos fermentacijos terpėje *A.niger* augimas mažai intensyvus. Po 4 dienų grybas nesudarė micelių ir todėl pagaminamas citrinų rūgšties kiekis buvo labai mažas.

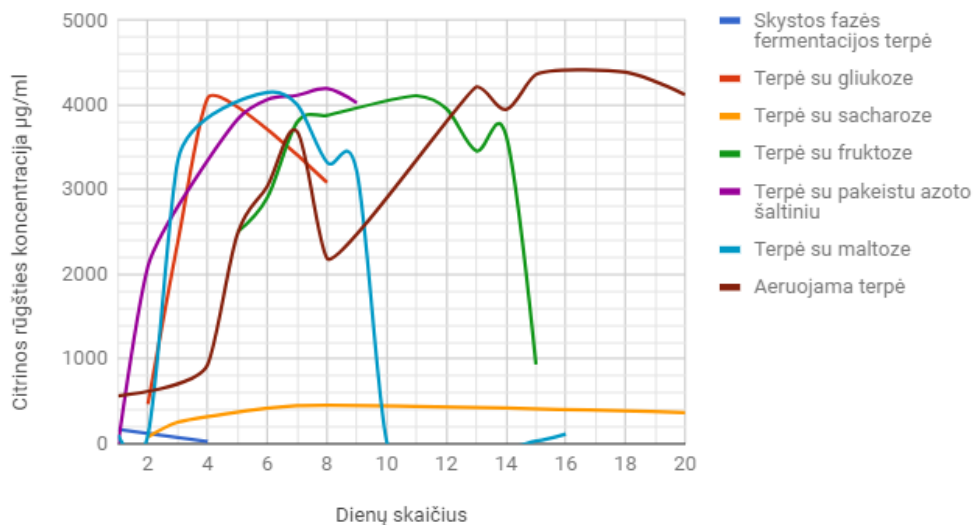
Literatūroje [2] pateiktoje sintetinėje skystoje terpėje *A.niger* augo produktyviai. Sintetinėje terpėje jau po paros matėsi susiformavusios tinkamos struktūros micelės. Jos buvo sferinės formos ir maždaug 0,1-0,3mm dydžio (žr 1 pav.). Pagamintas produkto kiekis po 4d beveik 170 kartų viršijo citrinų rūgšties kiekį pirmojoje skystoje terpėje.



**1 pav.** Susidariusių micelių skirtingose fermentacinėse terpėse vaizdai: a) - skystos terpės fermentacijos vaizdas po 4 dienų, b) - sintetinės terpės fermentacijos vaizdas po 1 dienos, c) - modifikuotos sintetinės terpės fermentacijos vaizdas po 1 dienos

Nustatinėjant tinkamiausią anglies šaltinį fermentacijai buvo naudoti skirtingi anglies šaltiniai. Intensyviausiai didžiausią citrinų rūgšties kiekį grybas pagamino iš terpės, kuri buvo su gliukoze (sintetinėje terpėje). Tuo tarpu terpėje su fruktoze fermentacija truko žymiai ilgiau, o pagaminto produkto kiekis buvo beveik toks pat. Iš disacharidų, maltozės ir sacharozės, pagaminamas citrinų rūgšties kiekis skyrėsi žymiai. Maltozės terpėje susidarė didžiausias produkto kiekis (4151 µg/ml) iš visų anglies šaltinių, o sacharozės terpėje mažiausias (449,33µg/ml) (žr 2 pav.)

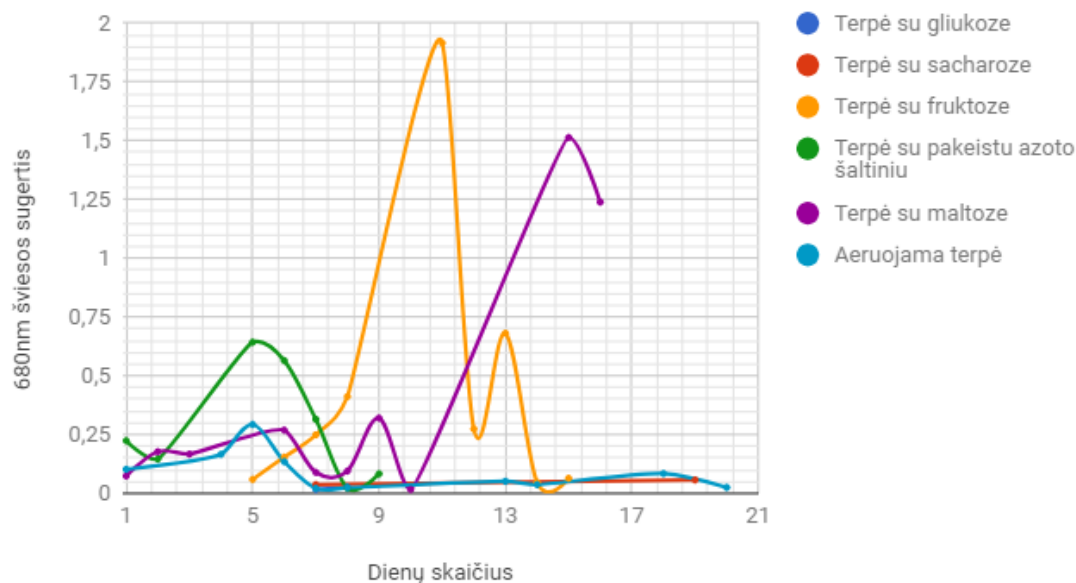
## Citrinų rūgšties gamybos priklausomybė nuo laiko



2 pav. Išskiriamos citrinų rūgšties koncentracijos priklausomybė nuo fermentacijos trukmės skirtingose terpėse

Maži sacharidų kiekiai riboja citrinų rūgšties gamybą, taip pat sumažėjus sacharidų koncentracijai prasideda citrato skaidymas Krebso cikle ir pagaminto produkto kiekis ima mažėti [7]. Dėl šios priežasties periodinėje fermentacijoje būtina sustabdyti procesą, kol neprasisidėjo produkto degradacija ir pradėti jo išgryninimą. Norint sėkmingai vykdyti citrinų rūgšties fermentacinę gamybą pravartu žinoti kiek mitybinėje terpėje yra likę substrato, tai yra laisvo cukraus. Tam buvo sekama likusio cukraus koncentracija terpėje. (žr. 3 pav.)

## Cukraus koncentracijos terpėje priklausomybė nuo laiko



3 pav. Cukraus koncentracijos terpėje priklausomybė nuo fermentavimo trukmės

Terpės rūgštingumas labai svarbus ne tik sumažinti mikrobiologinio užkrato pavojų, bet ir pačiai citrinų rūgšties gamybai [6]. Citrinų rūgšties fermentacija prasideda idiofazės metu. Ši fazė prasideda nuo fermentacijos pradžios praėjus maždaug 24h ir terpės pH nukritus iki maždaug 3. Todėl terpės pH tiesiogiai atspindi vykstančius metabolinius procesus Krebso cikle. Siekiant užtikrinti, kad vyksta tik tikslinių metabolitų fermentacija buvo stebima terpės rūgštingumo kitimas laike. Visose mitybinėse terpėse didžiausias citrinų rūgšties kiekis buvo pasiektas, kai terpės pH buvo tarp 1,8-2,2.

*A.niger* yra aerobinis mikroorganizmas, todėl natūralu, kad jam reikalingas deguonis organizmo metaboliniams procesams vykdyti. Aeruojamoje terpėje micelių dydis buvo žymiai didesnis 5-7mm, o neaeruojamoje 3-5mm [4]. Nors ir sferinių micelių dydis skyrėsi kardinaliai tačiau sausos biomasės koncentracija 100ml terpės skyrėsi nežymiai. Aeruojamoje terpėje biomasės koncentracija buvo 2,11g/100ml, o neaeruojamoje 2,08g/100ml. Šis nežymus aeracinės terpės biomasės koncentracijos padidėjimas lėmė didesnę citrinų rūgšties išeią. Tai įvyko dėl susidariusios tinkamos micelių struktūros citrinų rūgšties gamybai.

**1 lentelė.** Išgrynintos citrinų rūgšties masės iš skirtingų šaltinių palyginimas su teoriškai analitiniais metodais nustatyta mase

Terpė	Terpė su fruktoze	Terpė su pakeistu azoto šaltiniu	Terpė su gliukoze	Aeruojama terpė
Teorinė citrinų rūgšties masė, g	0,193	0,159	0,164	0,233
Praktiškai gauta masė, g	0,1813	0,075	0,324	1,522

Neaeruojamoje terpėje citrinų rūgšties koncentracija buvo 4084 µg/ml, o aeruojamoje 4387,7 µg/ml. Būtina pastebėti, kad nors ir aeruojamoje terpėje buvo gautas didesnis citrinų rūgšties kiekis, fermentacijos laikas reikalingas gauti, tokį pat citrinų rūgšties kiekį, kaip ir neaeruojamoje terpėje buvo 3 kartus ilgesnis.

#### Išvados

1. Didžiausia citrinų rūgšties koncentracija pasiekta per trumpiausią laiką buvo terpėje su gliukoze, 4084,33µg/ml pagal analitinius metodus, tačiau šioje terpėje biomasės aktyvumas buvo vienas iš mažiausių, todėl susidarė dideli biomasės kiekiai.
2. Ištirta, kad tinkamiausia terpė *A.niger* auginimui buvo su fruktoze, nes čia susidarė didžiausias citrinos rūgšties kiekis esant mažiausiai biomasės koncentracijai.
3. Nustatyta, kad optimaliam citrinų r. gavimui geriausios sąlygos buvo: aeruojama terpė, inokuliumo susidarymui pH 5, citrinų rūgšties fermentacijai pH 2, fermentavimo laikas ~10 dienų.
4. Didžiausias citrinų rūgšties kiekis buvo gautas aeruojamoje terpėje, 4387,67 µg/ml nustatinėjant pagal analitinius metodus iš kalibracinės kreivės, o po išgryninimo gauta 1,522g citrinų rūgšties iš 200ml terpės. Šioje terpėje citrinų rūgšties gauta daugiausiai, bet fermentacija truko sąlyginai ilgai.

#### Literatūra

1. Max Belén, José Salgado Manuel, Rodriguez Noelia, Cortes Sandra, Coverti Attilio, Dominguez José Manuel . Biotechnological production of citric acid. Brazilian Journal of Microbiology, Brazilija (2010)
2. Chelapandi P. „Laboratory Manual in Industrial Biotechnology“ 150-155 p. Indija (2007)
3. Luciana P. S. Vanderberghe, Carlos R. Soccol, Ashok Pandey and Jean-Michel Lebeault. Microbial Production of Citric Acid. Laboratório de Processos Biotecnológicos, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Brazil; Laboratoire de Procédés Biotechnologiques, Génie Chimique, Université de Technologie de Compiègne, Cedex, Prancūzija (1999)
4. Show Pau Loke, Olandele Kehinde Opeyemi, Siew Qi Yan, Zakry Fitri Abdul Aziz, John Lan Chi-Wei, Ling Tau Chuan. Overview of citric acid production from *Aspergillus niger*. (2015)
5. Shu Ping and Johnson Marvin J. The Interdependence of Medium Constituents in Citric Acid Production by Submerged Fermentation (1984)
6. Lingappa K.; Pramond T. ; Ali Syed Imtiaz. Influence of pH on citric acid production by *Aspergillus niger* under submerged fermentation in carob pod extract. Departamento of Studies in Microbiology, Gulbarga University, Indija (2007)

7. Kritiansen B., Sinclair C. G. .Production of citric acid in continuous culture. (1979)
8. Berovic Marin, Legisa Matic. Citric acid production. Ljubljana, Slovenija (2007)

# NAFTOS PRODUKTAIS UŽTERŠTO DIRVOŽEMIO VALYMO BŪVIO CIKLO VERTINIMAS

Eglė Vincenta Butkevičiūtė<sup>1</sup>, Orinta Butaitė<sup>2</sup>, Viktorija Jakubauskaitė<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kauno technologijos universitetas, Aplinkos inžinerijos institutas, Gedimino g. 50, LT-44239 Kaunas

<sup>2</sup> Klaipėdos universitetas, Inžinerijos katedra, Bijūnų g. 17 Klaipėda

[e.butkeviciute@ktu.edu](mailto:e.butkeviciute@ktu.edu)

## Įvadas

Naftos produktai patekę į aplinką užteršia dirvožemį ir jame esantį gėlą vandenį, o tai sukelia žalingą poveikį žmonių sveikatai ir aplinkai, taip pat mažėja žemės derlingumas. Nafta gali skaidytis natūraliai, tačiau tai gali trukti apie 300 metų bei labai priklauso nuo dirvožemio geocheminių, hidrologinių ir kitų savybių. Yra daug būdų, kuriais galima valyti dirvožemį, jie visi daro poveikį aplinkai ir yra parenkami atsižvelgiant į užteršimo gylį, plotą, užterštos terpės geologines sąlygas, teršalo fizinį būvį, finansinius išteklius ir reglamentuojamus valymo reikalavimus.

Kad įvertinti valymo technologijos poveikį aplinkai dažnai atliekamas būvio ciklo vertinimas (BCV). BCV - tai produkto gyvavimo laikotarpiu visų medžiagų įnešamų į sistemą, pašalinamų iš jos ir sistemos galimo poveikio aplinkai rinkimas ir vertinimas. Šis vertinimas gali būti naudojamas prieš parenkant dirvožemio valymo metodą, taip suteikdamas galimybę pasirinkti geriausią alternatyvą (Suer, 2011), arba po valymo – taip padedant tobulinti jau esamas technologijas. Darbe nagrinėjamos biologinio valymo alternatyvos ex-situ būdu, nes taip tiksliausiai surenkami duomenys BCV.

Šiame darbe tiriami du biologinio dirvožemio valymo scenarijai: kai įterpiamas nuotekų dumblas bei kai į dirvožemį įterpiama mikroelemento mangano, ir lyginami su standartine atliekų tvarkytojų technologija. Šios alternatyvos pasirinktos, nes įterpiant mikroelementą (Mn), kuris procese yra oksidatorius ir biokatalizatorius, sumažėja amoniako emisijos ir suaktyvėja biologiniai procesai (Amponsah, 2018). O nuotekų dumblo daug mikroorganizmų galinčių gaminti emulsiklius, kurie leidžia naftos angliavandenilius paversti maisto medžiagų šaltiniu, taip paspartindami naftos produktų irimo procesą. Taip pat dėl miestuose ir kitose teritorijose didinamų nuotekų surinkimo sistemų bei gerinamo nuotekų valymo efektyvumo, nuotekų dumblo kiekis vis didėja. Tai yra aktuali aplinkosaugos problema, ne tik Lietuvoje, bet ir pasaulyje, tačiau dėl griežtėjančių pavojingų medžiagų išleidimo į kanalizaciją reikalavimų ir geresnės taršos kontrolės dumblo kokybė gerėja. O taip pat nuo 2014 metų, nuotekų dumblo nebegalima vežti į sąvartynus, todėl reikia ieškoti naujų jo panaudojimo ar likvidavimo būdų; vienas iš jų gali būti naftos produktais užteršto dirvožemio valymas (Lietuvos 2014).

Darbo tikslas - atlikti naftos produktais užteršto dirvožemio valymo poveikio aplinkai vertinimą, naudojant būvio ciklą, taikant skirtingus dirvožemio valymo scenarijus ir įvertinti rezultatus iš tvarios aplinkosaugos perspektyvos.

## Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimas atliekamas naftos produktais užteršto dirvožemio valymo aikštelėje ex-situ metodu. Dirvožemio tipas priemolis ir priemolis. Naftos produktų koncentracija buvo 30 g/kg. Darbe nagrinėjant skirtingų technologijų būvio ciklą, įvertinamas tik poveikis aplinkai, kuris yra susijęs su naftos produktais užteršto dirvožemio bio-valymu. Poveikis aplinkai kyla dėl medžiagų ir energijos naudojimo taikant skirtingus valymo scenarijus.

Nagrinėjami trys skirtingi biologinio valymo scenarijai, kurie pateikti 1 lentelėje.

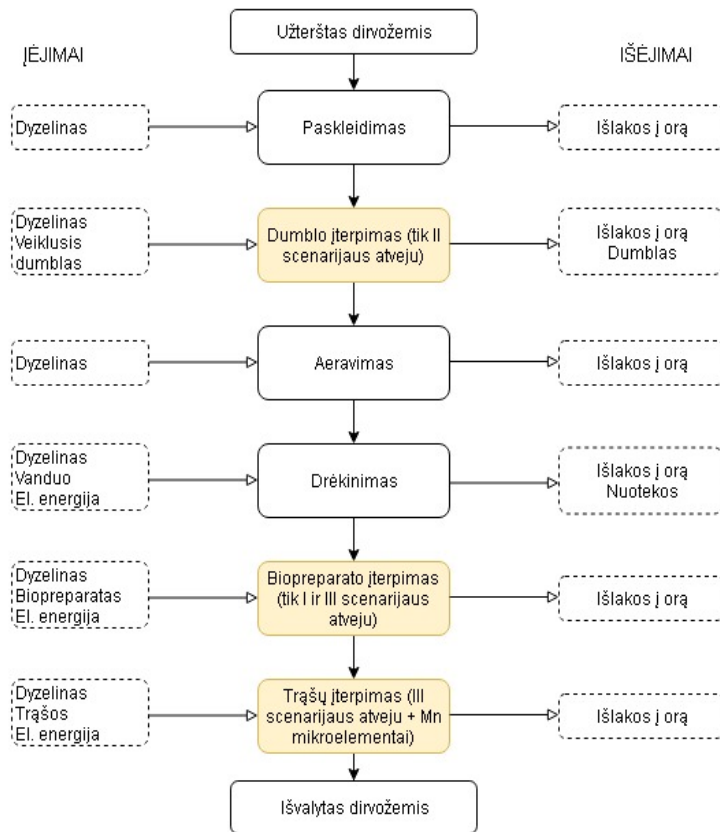
1 lentelė. Biologinio valymo scenarijai

	I scenarijus	II scenarijus	III scenarijus
Naftos produktais užteršto dirvožemio valymas	Bazinis užteršto dirvožemio valymas	Bazinis užteršto dirvožemio valymas + veikliojo dumblo įterpimas.	Bazinis užteršto dirvožemio valymas + mikroelemento (Mn) įterpimas.

Bazinis scenarijus, tai atlieku tvarkytoju taikomas metodas. Dumblas buvo paimtas iš AB „Grigeo Klaipėdos Kartonai“ valymo įrenginių, 80% drėgnumo ir įterptas į užterštą dirvožemį. O Mn mikroelementas įterpiamas kaip KMnO<sub>4</sub> druska.

Funkcinis vienetas: išvalytas dirvožemis – 1t.

Ribos: sistemos ribose neįskaityta vietos charakteristika, vietos naudojimas, vietos paruošimas bei išmontavimas. Tiriamas tik užteršto dirvožemio valymas, pakartotinis naudojimas ir šalinimas. Visos užteršto dirvožemio technologijos buvo atliktos eksperimentiškai. Tai padėjo nustatyti valymo trukmę, reikalingą įrangą, medžiagas ir sunaudojamą energiją bei valymo technologijos efektyvumą. Dirvožemio valymo supaprastinta schema pateikiama 1 paveiksle.

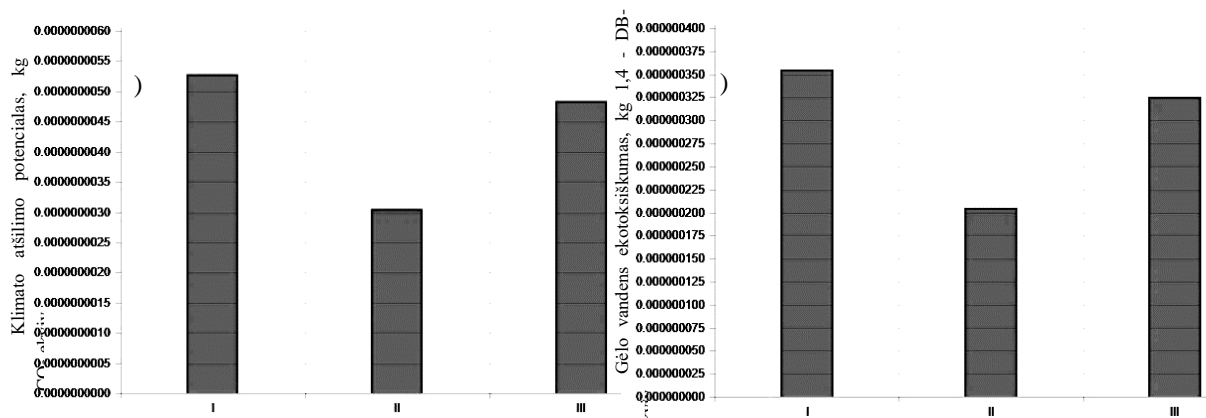


1 pav. Užteršto dirvožemio valymo būvio ciklo procesų supaprastinta diagrama

žmonėms (sukeliantis vėžį ir nesukeliantis vėžio), fotocheminio ozono sluoksnio susidarymas, ozono sluoksnio nykimas .

## Rezultatai ir jų aptarimas

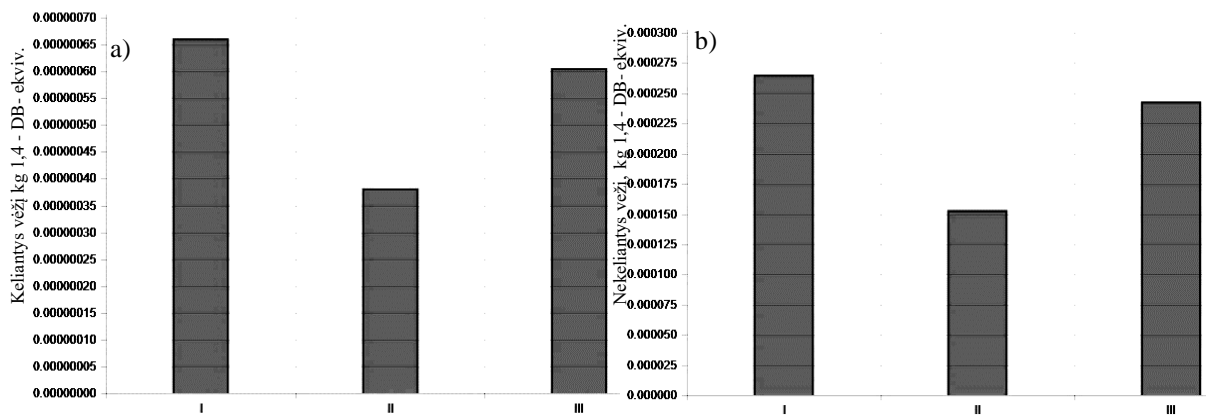
Išeities dydžiai tai BCV suminiai visų procesų išmetimai išreikšti poveikio aplinkai ekvivalentais, kurie parodo dirvožemio valymo scenarijų potencialų poveikį aplinkai. Ekvivalentai tai matavimo priemonė sukurta patogesniai poveikio aplinkai vertimui. Poveikio aplinkai ekvivalentai kiekvienoje poveikio kategorijoje skaičiuojami pagal kurį nors išmetimą, kuris pasirinktas kaip atskaitos taškas.



2 pav. Dirvožemio valymo būdų palyginimas: a) Klimato atšilimo potencialas, kg CO<sub>2</sub>-ekviv.; b) gėlo vandens ekotoksiškumas, kg 1,4 - DB- ekviv.

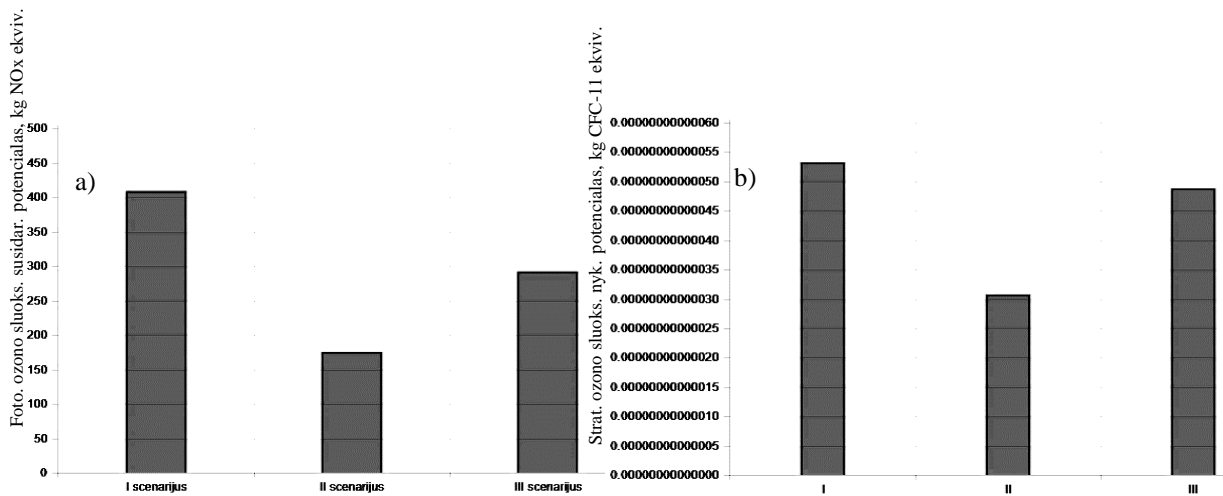
2 paveiksle a) dalyje pateiktas skirtingų dirvožemio valymo būdų klimato atšilimo potencialai išreikšti kg CO<sub>2</sub> ekvivalentu. Rezultatai parodė, kad didžiausią poveikį aplinkai klimato kaitos kategorijoje turi bazinis (I) scenarijus, kurio potencialas 1,73 karto didesnis už II scenarijų (įterpiant veiklųjį dumblą) ir 1,09 karto didesnis už III scenarijų (įterpiant Mn mikroelementą). Tam įtaką galėjo daryti tai, kad I scenarijuje sunaudojamas didžiausias kuro kiekis, todėl išskiriama daugiausiai šiltnamio efektą sukeliančių dujų. Potencialai buvo skaičiuojami pagal išvalyto dirvožemio kiekį - 1 t (funkcinį vienetą), todėl valant didesnę kiekį šiltnamio dujų išmetimai didėtų.

2 paveiksle b) dalyje pateiktas gėlo vandens ekotoksiškumo palyginimas tarp dirvožemio valymų būdų. Potencialas išreikštas 1 kg 1,4 - DB (1,4 – dichlorbenzenas). Rezultatai panašūs kaip ir su klimato kaitos atšilimo potencialu: I scenarijaus reikšmė 42,3 % didesnė už scenarijų įterpiant dumbą ir 8,5 % – už scenarijų įterpiant Mn mikroelementą. Tokiems rezultatams įtakos galėjo turėti tai, kad I scenarijuje sunaudojama daugiausiai trąšų, o II - mažiausiai.



3 pav. Dirvožemio valymo būdų toksiškumas žmonėms: a) keliantys vėžį kg 1,4 - DB- ekviv. b) nekeliantys vėžį, kg 1,4 - DB- ekviv.

Vertinant dirvožemio valymo būdų toksiškumą žmonėms, jį galima skirstyti į dvi grupes: toksiškumas, kuris sukelia vėžį ir toksiškumas, kuris nesukelia vėžio (3pav). Lyginant bendrą tendenciją didžiausią įtaką aplinkai daro bazinis scenarijus ( $6,61 \cdot 10^{-7}$  kg 1,4 - DB- ekviv. sukeliančių vėžį ir  $2,65 \cdot 10^{-4}$  kg 1,4 - DB- ekviv. nesukeliančio vėžį), o mažiausią - scenarijus įterpiant dumblą ( $3,82 \cdot 10^{-7}$  kg 1,4 - DB- ekviv. sukeliančių vėžį ir  $1,53 \cdot 10^{-4}$  kg 1,4 - DB- ekviv. nesukeliančio vėžį). Šiam rodikliui didžiausią įtaką turi trąšų sunaudojimo kiekis. Taip pat, palyginus valymo būdus, vėžį sukiantis toksiškumas yra 400 kartų mažesnis už vėžio nekeliantį toksiškumą. Abejose kategorijose visi scenarijai daro sąlyginai nedidelį poveikį, tačiau didinat valymo mastą didėja ir poveikis.



4 pav. Dirvožemio valymo būdų poveikis aplinkai: a) fotocheminio ozono sluoksnio susidarymo potencialas, kg NOx ekv. b) stratosferos ozono sluoksnio nykimo potencialas, kg CFC-11 ekv.

Fotocheminis ozono sluoksnis tai teršalai sudarantys ozono sluoksnį mūsų atmosferoje, šis poveikis matuojamas kg NOx ekvivalentu. Lyginant dirvožemio valymo scenarijus, bazinio scenarijaus atveju tokio ozono susidaro net 1,4 karto daugiau, nei įterpant Mn mikroelementą atveju ir 2,3 karto daugiau nei scenarijuje įterpant aktyvųjį dumblą (4 pav. a). I scenarijus fotocheminio ozono sluoksnio susidarymo kategorijoje turi žymiai didesnę įtaką, nei kiti būdai, tai galėjo nutikti todėl, kad šiame scenarijuje sunaudojama daugiausiai dyzelino, kuris išskiria didelį kiekį medžiagų prisidedančių prie šio sluoksnio susidarymo. O lyginant ozono sluoksnio suardymą, kuris matuojamas kg CFC-11 (trichloroflorometano) ekvivalentu, I scenarijus turi didesnę įtaką nei III scenarijus tik 1,09 karto, o lyginant su II scenarijumi – 1,73 karto (4pav. b). Be to ozono sluoksnio suardymo poveikio aplinkai dydis, visais atvejais itin nedidelis.

Apibendrinant, visose kategorijose mažiausią poveikį aplinkai turėjo II scenarijus (įterpant veiklųjį dumblą), o didžiausią – I scenarijus (bazinis). Todėl galima teigti, kad veiklusis dumblas gali būti naudojamas kaip biopreparatas, nes jame esantys mikro- bei makroelementai, stimuliuoja mikroorganizmų augimą ir taip intensyviną teršalų skaidymą bei sumažina poveikį aplinkai lyginant su būdu, kai naudojamas įprastas biopreparatas. Taip pat atsižvelgus į literatūros šaltinius (Bolton 2012; Akambih 2010) dažnai dirvožemio ex situ tvarkymas nedaro didelio poveikio aplinkai, ypač jei dirvožemis tvarkomas biologiniu būdu. Tačiau visada reikia atkreipti dėmesį į logistiką, kadangi vežant dirvožemį dideliu atstumu stipriai išauga klimato kaitos potencialas.

## Išvados

1. Atlikus būvio ciklo vertinimą, paaiškėjo, kad įterpus veiklųjį dumblą, jo toksiškumas žmonėms nesukeliant vėžio sumažėja 1,73 karto, fotocheminio ozono sluoksnio susidarymas sumažėja – 2,3 karto, o klimato kaitos potencialas sumažėja – 1,73 karto, lyginant su atliekų tvarkytojų naudojamu scenarijumi.

2. Atlikus tyrimą, visose poveikio kategorijose pastebima bendra tendencija – įterpant veiklųjį dumblą mažėja poveikis aplinkai (mažiausiai 1,7 karto), o taip pat poveikis mažėja ir įterpant Mn mikroelementą lyginant su baziniu metodu (mažiausiai 1,09 karto). Todėl atsižvelgus į aplinkosauginius aspektus ir veiklusis dumblas ir mangano mikroelementais gali būti naudojami dirvožemio valymo procesuose.

## Literatūra

1. Amponsah D, Godfred E, Sebiawu DO. Determination of the Amount of the Exchangeable Ammonium-Nitrogen in Soil Samples from the University of Cape Coast School Farm. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Volume 5, Issue 6, June-2014 p. 731-736;
2. Lietuvos Respublikos vyriausybė. Nutarimo Nr. 366 „Dėl valstybinio atliekų tvarkymo 2014–2020 metų plano patvirtinimo“ pakeitimo. 2014 m. balandžio 16 d.;
3. Nana Y. Amponsah, Junye Wang, Lian Zhao A review of life cycle greenhouse gas (GHG) emissions of commonly used ex-situ soil treatment technologies. *Journal of Cleaner Production*, volume 186, 10 June 2018, p. 514-525;

4. National Institute for Public Health and the Environment, Ministry of Health, Welfare and Sport. LCIA: the ReCiPe model. 2011. [interaktyvus]. (žiūrėta 2019 04 23). Nuoroda per internetą: <https://www.rivm.nl/en/life-cycle-assessment-lca/recipe>.
5. Suer, P., Andersson- Skold, Y. Biofuel or excavation? - Life cycle assessment (LCA) of soil remediation options. Biomass and Bioenergy, volume 35, Issue 2, February 2011, p. 969-981.

# POLIANILINO IR ELEKTRAI LAIDŽIŲ TEKSTILIŲ KOMPOZITŲ ELEKTROCHROMINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Ieva Agnė Cechanavičiūtė, Mindaugas Gicevičius, Arūnas Ramanavičius

Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus Universitetas, Naugarduko g. 24, LT-03225 Vilnius, Lietuva

## Ivadas

Spalvos atlieka labai reikšmingą vaidmenį žmonių gyvenime. Mes kasdien ir nuolat apdorojame spalvų teikiamą informaciją. Spalvos reikalingos ne tik išpėti (raudona- karšta), nukreipti (šviesoforo signalas), bet ir atspindėti emocijas. Žalią spalvą galime interpretuoti kaip gyvybę, mėlyna asocijuojasi su liūdesiu, o raudona išreiškiamas pyktis. Spalva, o ypač spalvos pokytis yra stiprus komunikavimo įrankis, todėl nuolat siekiama sukurti technologijas kurios leistų spalvinį pokytį „įdarbinti“ drabužiuose ar buities daiktuose.

Siekiant sukurti lanksčius ir dėvimus prietaisus naudojamos įvairios technologijos. Išmanioji tekstilė, tai tekstilės produktai su integruotais elektroniniais ar kitais papildančiais komponentais. Išmanieji audiniai reikalingi siekiant sukurti ir plėtoti pridėtinės vertės drabužiams suteikiančias technologijas. Išmaniosios tekstilės gali būti panaudojamos estetinėms ir funkcinėms aprangos detalėms kurti. Pastarosios dažniausiai pritaikomos sporto ar kariuomenės reikmėms, pvz.: padeda reguliuoti kūno temperatūrą, sumažinti vėjo pasipriešinimą, kontroliuoti raumenų darbą, apsaugo nuo ekstremalių aplinkos sąlygų [1]. Estetinėmis galima pavadinti tekstiles, kurios šviečia ar keičia spalvą [2]. Tekstilės gali būti integruotos elektroniniais elementais arba keisti spalvą reaguodamos į aplinkos pokyčius, tokius kaip pH, temperatūra, UV spinduliuotė ir t.t. [3].Siekiant ateityje sukurti dėvimus prietaisus, kurie būtų pritaikyti kasdieniniam naudojimui, svarbu turėti tinkamą pagrindą. Audinys, kuriame inkorporuojami elektroniniai elementai, turi pasižymėti atitinkamomis savybėmis: lengvas, lankstus, tvirtas, nešiuurkštus, nedirginantis odos, ilgaamžis. Kokiomis savybėmis pasižymės patobulintas audinys priklauso nuo to, kokie nauji elementai ir kaip bus integruoti: įsiuvami, įaudžiami, laminuojami, neaustiniu būdu, spausdinami ir t.t. Galima rasti nemažai išmaniųjų tekstilių pavyzdžių, tačiau jų tarpusavio prigimtis ir paskirtis dažnai smarkiai skiriasi.

Vienas iš perspektyvių būdų gauti naujomis savybėmis pasižyminčius audinius yra metalinių elementų integracija, taip gaunant elektrai laidžias tekstiles. Metalu siūlai gali būti gaunami mechaniškai apdorojant stambesnes metalo vielas, padengiant tekstilės ar siūlų paviršius metalo sluoksniu, įaudžiant laidžius metalinius siūlus tekstilės audimo proceso metu. Metaliniais elementais papildyta tekstilė gali pasižymėti šiurkštumu bei didesniu svoriu, tačiau yra atspari aplinkos poveikiui, biologiškai suderinama išoriniam kontaktui su organizmu bei pakankamai pigi, todėl yra patraukli, siekiant ateityje sukurti lanksčius elektroninius dėvimus prietaisus [4].

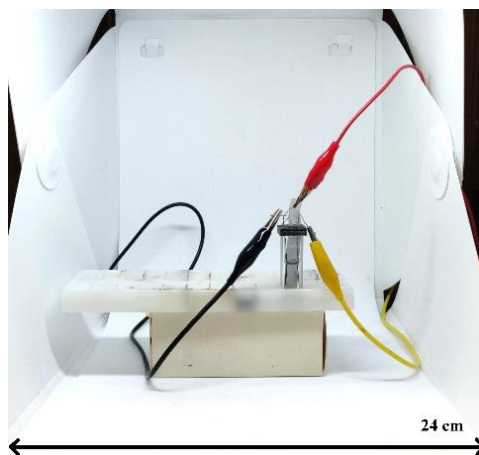
Naujas ir inovatyvus metodas siekiant sukurti lanksčius spalvą keičiančius prietaisus yra kombinuoti elektrochromines medžiagas su tekstilių substratais. Elektrochromizmo reiškinys yra sužadinamas keičiantis elektriniam potencialui elektrochrominėje medžiagoje. Dėl redukcijos-oksidacijos reakcijų elektrochrominės medžiagos demonstruoja grįžtamą spalvinį pokytį, kuriam sužadinti pakanka žemų potencialo verčių, nedidesnių nei keli voltai. Didelis elektrochrominių medžiagų privalumas lyginant su kitais šviesą spinduliuojančiais prietaisais (LED, OLED, integruotais šviesolaidžiais) yra tai, jog spalviniam pokyčiui užtenka trumpo elektrinio impulso, nereikalingas nuolatinis srovės tekėjimas, spalva bei matomumas nepriklauso nuo apšvietimo ar stebėjimo kampo [5]. Konjuguoti polimerai yra vieni iš dažniausiai naudojamų elektrochromų. Elektrai laidūs polimerai leidžia išgauti plačią spalvų paletę, turi greitą atsaką į elektrocheminio potencialo pokyčius, yra sąlyginai lengvai paruošiami, lyginant su kitomis elektrochrominėmis medžiagomis

Šio tyrimo metu buvo nagrinėjamas elektrai laidus polimeras polianilinas (PANI) bei jo kompozitai su tekstilių substratais, papildytai metaliniais elementais. Elektrochrominių savybių įvertinimui pasirinktas analizė metodas kurio metu spalvos pokytis buvo filmuojamas ir analizuojamas kompiuterine programa ImageJ.

## Metodika

Polimerizacija atlikta elektrochemiškai, vykdant ciklinę voltamperometriją. Nusodinimo metu naudota trijų elektrodų sistema, kur sidabro viela naudota kaip palyginamasis elektrodas, platinos viela kaip pagalbinis, o tekstilės pluoštas kaip darbinis elektrodas. Naudojamos trys tekstilės: poliesteris dengtas vario nikelio mišiniu (PES-Cu-Ni), poliesteris su jautai nerūdijančio plieno siūlais (PES-S-steel). Anilino polimerizacija vykdyta iš 0,5 M anilino tirpalo 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, potencialo ribos nuo -0,1 iki 1 V, 6 ciklai, 100mV/s.

Nusodinus polimerą ant tekstilės substratų, šie atsargiai praplaunami distiliuotu vandeniu ir polianilino kompozitai patalpinami į 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalą. Spalvinio pokyčio tyrimams naudojamas chronoamperometrinis režimas kurio metu anilino kompozitams po 10 s užduodama -0,6 V ir 1,2 V įtampa. Potencialo pokyčio išgaunamas pokytis filmuojamas ir gauta medžiaga analizuojama ImageJ programa. Apdorojant filmuotą medžiagą ji yra išskaidoma į atskirus kadrus, kurie yra analizuojami laike. Analizei pasirenkamas tik tas paveikslėlio plotas kuriame vyksta spalvinis pokytis. Kiekvienas nagrinėjamas kadras yra registruojamas trijų pirminių spalvų intensyvumu: raudonos (R), žalios (G), mėlynos (B). Kiekvienos spalvos intensyvumas gali būti išreikštas skaičiumi nuo 0 iki 255, kur R,G,B=(0,0,0) reikštų visiškai baltą, o R,G,B=(255,255,255) visiškai juodą. Tokiu būdu išgaunama 256·256·256=16777216 skirtingų spalvų. Filmuotos medžiagos analizės metu RGB kanalai yra atskiriami ir matuojamas jų spalvos intensyvumo reikšmės pokytis laike, kuris priklauso nuo analizuojamų pikselių skaičiaus. Siekiant užtikrinti pastovias filmavimo sąlygas filmavimai atliekami specialioje fotografavimo dėžėje su LED apšvietimu (1 pav.).

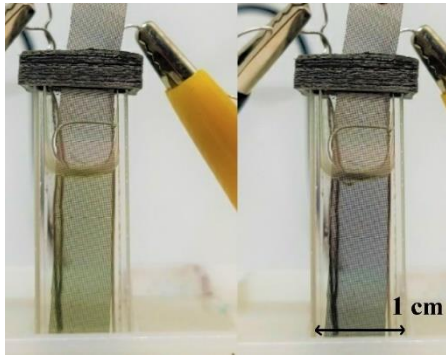


1 pav. Optinio pokyčio registravimo stendas

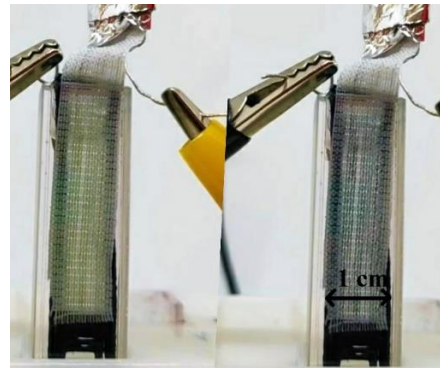
Tyrimų su ImageJ patikimumui užtikrinti, atliekami analogiški bandymai, kurių metu kaip darbinis elektrodas naudojamas laidžiu indžio alavo oksido (ITO) sluoksniu dengtas stiklas. Nusodinimas atliekamas tokiomis pačiomis sąlygomis kaip ir polimerizacija ant tekstilės substratų. Stikliukai su polimero sluoksniu praplaunami distiliuotu vandeniu ir patalpinami į 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalą. Potencialas keičiamas chronoamperometriškai. Užduoti potencialai: -0,6; -0,4; -0,2; 0; 0,2, 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 V. Fiksuojamas PANI sluoksnio pralaidumas prie kiekvienos potencialo vertės. Pralaidumo spektras fiksuojamas penkis skartus. Taip pat PANI sluoksnis prie kiekvienos potencialo vertės buvo fotografuojamas ir analizuojamas ImageJ programa.

## Rezultatai

Polianilinas sėkmingai nusodintas ant tekstilės darbinėjų elektrodų. Filmavimo metu nagrinėjamas 20 s trukmės pilnas ciklas, ciklo pradžia  $\approx 2,5$  s iki potencialo šuolio iš neigiamos į teigiamą vertę, stebimas spalvos pokytis iš žalios į mėlyną (2 ir 3 pav.).

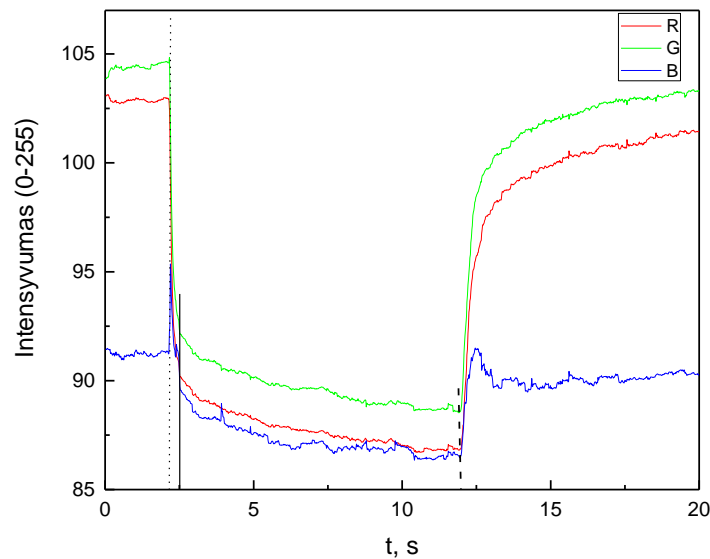


2 pav. Elektrochrominis anilino ir PES-Cu-Ni tekstilės kompozito spalvos pokytis



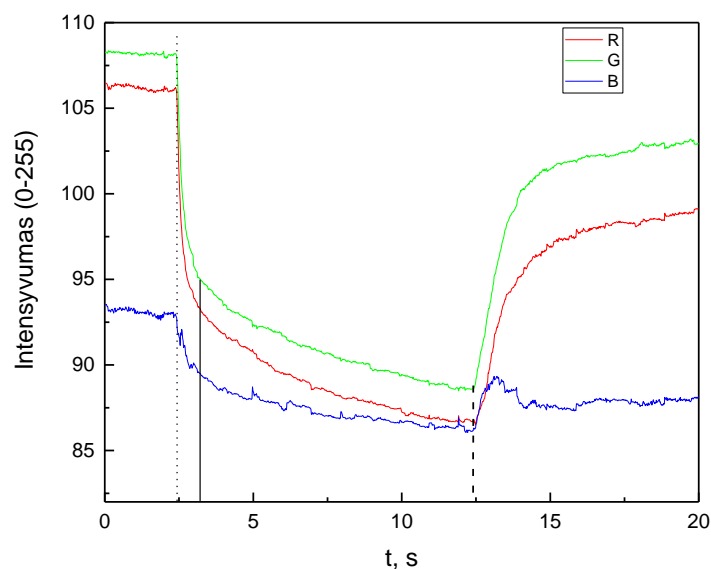
3 pav. Elektrochrominis anilino ir PES-S-steel tekstilės kompozito spalvos pokytis

4 pav. ir 5 pav. juoda taškinė linija žymi tašką kuriame prasideda polianilino spalvinis pokytis. Punktyrinė linija žymi maksimalų spalvos pokyčio tašką. Juoda iššiosinė linija žymi staigaus pirminio spalvinio pokyčio pabaigą. Pirminio spalvinio pokyčio metu PES-Cu-Ni kompozito R ir G kanalai pasiekę 75 % spalvinio pokyčio maksimumo, B kanalas 40 % (4 pav.). Šis pirminis pokytis yra matomas vizualiai, žaliai spalvai virstant į mėlyną (2 pav.) ir trunka 0.5 s.



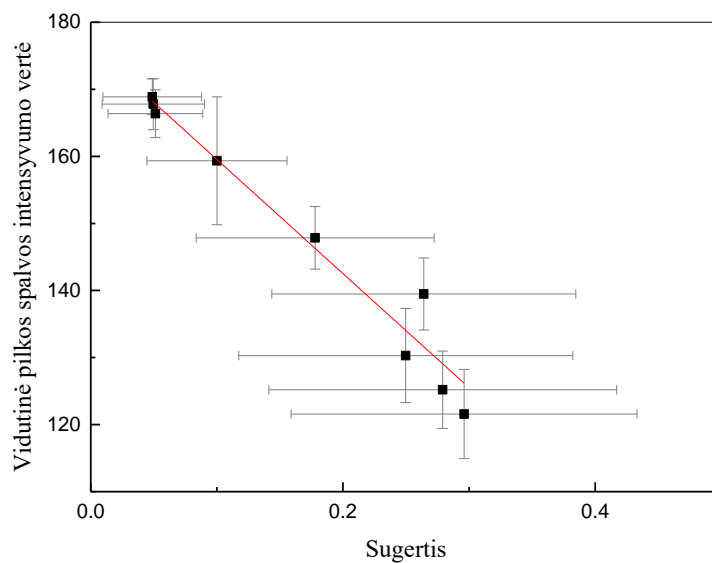
4 pav. PES-Cu-Ni ir polianilino kompozito spalvinio intensyvumo matavimai

PES-S-steel tekstilės kompozito pirminio pokyčio metu R ir G kanalai pasiekę 65 % spalvinio pokyčio maksimumo, o B kanalas 54 % (5 pav.). Šis pirminis pokytis trunka 0.8 s ir yra matomas vizualiai (3 pav.). Spalvos pokytis abiejų tekstilių atveju sutampa, tačiau PES-S-steel tekstilės spalvinis pokytis lėtesnis, nei PES-Cu-Ni tekstilės. Tikėtina, jog spalvinis pokytis lėtesnis, nes mažesnis laidus tekstilės plotas.



5 pav. PES-S-steel ir polianilino kompozito spalvinio intensyvumo matavimai

Atliekant spektrofotometrinius tyrimus iš nuotraukų apskaičiuojama ne atskirų kanalų, o bendros spalvinės išraiškos vidutinė vertė. Pilkoji vertė apskaičiuojama  $(R+G+B)/3$ . Skaičiavimų metu pasirenkamas tas bangos ilgis prie kurio yra didžiausias skirtumas tarp oksiduotos ir redukuotos formos.



8 pav. Spalvinio intensyvumo priklausomybė nuo absorbcijos

Keičiant potencialą polianilino sluoksnio sugertis tiesiškai koreliuoja su vidutinės pilkos spalvos intensyvumo vertėmis gautomis ImageJ programa (8 pav.)

## Išvados

Panaudojant elektrochromines medžiagas išmaniųjų tekstilijų kūrime galima išgauti įvairią spalvų paletę, prietaisui nereikalingas nuolatinis srovės šaltinis. Šio tyrimo metu anilinas sėkmingai polimerizuotas ant lanksčių poliesterio tekstilijų, papildytų metaliniais elementais. Stebėtas ryškus spalvinis pokytis iš žalios į mėlyną, kuriam įvykti reikalinga mažiau nei viena sekundė. Dėl ryškių spalvų ir greito persijungimo laiko tikėtina, jog ateityje laidžių polimerų ir tekstilijų kompozitai gali būti panaudojami lanksčių dėvimų prietaisų kūrime. Nors spalvą keičiančių dėvimų prietaisų technologijos dar nėra išvystytos, tačiau elektrochromizmo reiškinys yra perspektyvus būdas jas tobulinti ir kurti spalvotą ateitį.

## Šaltiniai

- [1] Kaija, T.; Lilja, J.; Salonen, P. Exposing Textile Antennas for Host Environment. In Proceedings of 2010 Military Communications Conference, San Jose, CA, USA, 31 October–3 November; pp. 737–742, 2010
- [2] Tao X, Smart fibres, fabrics and clothing: fundamentals and applications, Woodhead Publishing, Cambridge, 2001
- [3] Bamfield P., Chromic phenomena: the technological applications of colour chemistry. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2010
- [4] Salvado, R.; Loss, C.; Gonçalves, R.; Pinho, P. Textile materials for the design of wearable antennas: A survey. Sensors, 12, 15841–15857, 2012
- [5] Somania PR, Radhakrishnan S, Electrochromic materials and devices: present and future. Mater Chem Phys 77, 117–133, 2002

# Karbazolo junginių antibakterinių savybių tyrimas

Kęstutis Dabrovskas<sup>1</sup>, Gintarė Kručaitė<sup>2</sup>, Eigirdas Skuodis<sup>2</sup>, Ilona Jonuškienė<sup>1</sup>, Dalius Gudeika<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Organinės chemijos katedra, Kauno Technologijos Universitetas, Kaunas

<sup>2</sup> Polimerų chemijos ir technologijos katedra, Kauno Technologijos Universitetas, Kaunas  
[kestutis.dabrovskas@ktu.edu](mailto:kestutis.dabrovskas@ktu.edu)

## Įvadas

Užkrečiamos ligos yra viena didžiausių mirtingumo priežasčių pasaulyje. Jų gydymui dažnai pasirenkama iš cheminių medžiagų susintetinti vaistai, vadinami antibiotikais. Dėl dažno ir intensyvaus šių preparatų naudojimo, dauguma patogeninių bakterijų įgijo, arba pradeda įgyti, atsparumą įvairioms antibiotikų rūšims [1].

Antibiotikų atsparumu pasižymi tiek gramteigiamos, tiek gramneigiamos bakterijos. Iš jų didžiausią nerimą keliančios bakterijos yra meticilinui atspari *Staphylococcus aureus*, vankomicinui atsparios *Enterococcus spp.*, penicilinui atspari *Streptococcus pneumonia*, bei trečios kartos cefalosporinams ir karbapenemams atsparios *Enterobacteriaceae* šeimos bakterijos, tokios kaip *Escherichia coli* [2].

Būtent dėl šios augančios problemos svarbu ieškoti būdų ir kurti naujus junginius, pasižyminčius antibakteriniu veikimu, kuriuos būtų galima taikyti medicininiais preparatams, antibakteriniams prietaisams, dangoms, kurios leistų apsisaugoti nuo bakterinių užkrėtimų.

Darbo tikslas – ištirti Kauno Technologijos Universitete, Cheminės technologijos fakultete, polimerų chemijos ir technologijos katedroje susintetintų ir komerciškai prieinamų karbazolo darinių biologinio aktyvumo savybes.

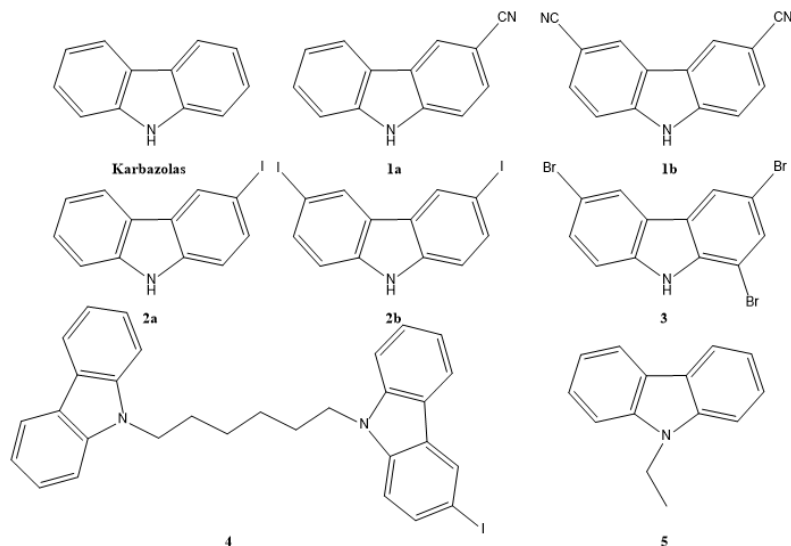
## Tyrimo objektas ir metodika

Karbazolas ir jo dariniai, tai svarbūs azotą turintys aromatiniai, heterocikliniai junginiai plačiai išplitę gamtoje – augaluose [3] ir iškastiniame kure [4]. Jie yra svarbūs amino rūgščių, tokių kaip triptofanas ir serotoninas struktūroje, taip pat nustatyta, kad karbazolo fragmentai yra aptinkami ir augalų - *Streptovercillium ehimense*[3], *Murraya koenigii* ir kt. alkaloidų struktūroje [5].

Taip pat karbazolas ir jo dariniai yra plačiai naudojami įvairiose chemijos srityse, tokiose kaip – fotoelektriniai junginiai, dažai ar supermolekuliniai junginiai [6,7,8]. Medicininėje chemijoje, karbazolo dariniai pasižymi potencialiu aktyvumu, prieš įvairius bakterinius ir grybelinius organizmus, priešvėžiniu, antioksidaciniu aktyvumu ir netgi gali būti naudojami gydyti neurologiniams sutrikimams [9].

Dėl savo plataus panaudojimo potencialo, gerų fotoelektrinių, bei biologinių savybių, natūralūs ir sintetiniai karbazolo fragmentą turintys dariniai tampa patraukliu ir reikalingu junginiu naujų antibakterinių medžiagų paieškoje ir kūrime.

Šiame darbe buvo tiriamos Kauno Technologijos Universiteto, polimerų chemijos ir technologijos katedroje, susintetintų junginių **1a-5 (1.1 pav.)** antibakterinės ir antioksidacinės savybės.



1.1 pav. Tirtų karbazolilfragementą turinčių darinių **1a-5** struktūros.

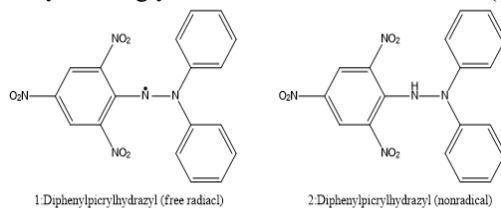
Tiriamųjų medžiagų antibakterinis aktyvumas buvo nustatomas diskelių difuzijos metodu [10] prieš gramteigiamas *Bacillus subtilis* ir gramneigiamas *Escherichia coli* bakterijas auginant LB (Luria-Bertani) terpėje.

Pirmiausiai tiriamosios medžiagos buvo praskiestos DMSO iki 1000 µg/ml koncentracijos. Tuomet 50 µl bakterijų suspensija yra pasėta *Petri* lėkštelėje su mitybine LB terpe. Ant paruoštos *Petri* lėkštelės sudedami 4-6 sterilūs popieriniai diskeliai ir diskeliai yra suvilgomi 25 µl tiriamojo junginio. Surošti bandiniai yra laikomi termostate, 37 °C temperatūroje, 24 val.

Praėjus 24 val. yra matuojamos apie diskelius susiformavusios antibakterinio slopimo zonos. Reikalingos minimalios slopinimo koncentracijos (MIC) nustatomos po kiekvieno teigiamo testo skiedžiant junginius per pusę. Šie aktyvumai palyginami su komerciniais antibiotikais: amoksicilinu ir ciprofloksacinu.

Antioksidacinės savybės buvo nustatomas laisvojo DPPH radikalo sugaudymo ir geležies jonų redukcijos (FRAP) metodais.

DPPH molekulėje esantis laisvas azoto elektronas yra redukuojamas vandenilio atomų, kuriuos jis įgyja iš antioksidacinių medžiagų. DPPH tirpalas iš pradžių būna violetinės spalvos, tačiau vėliau tirpalo spalva blunka, nes vandenilis prijungiamas iš antioksidacinių medžiagų susidarant stabiliai molekulei (**1.2 pav.**) [11].



1.2 pav. Laisvas DPPH radikalas (kairėje) ir stabilus jo forma (dešinėje) [11].

DPPH (1 mM) tirpalas yra paruošiamas etanolyje. 1 ml paruošto tirpalo yra supilama į 1 ml tiriamųjų tirpalų, kurių koncentracija 1 mg/ml. Mišiniai maišomi maišyklė ir paliekami stovėti tamsoje. Po 20 min. išmatuojama mėginių sugertis 517 nm bangos ilgyje.

DPPH slopinimas apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\text{Slopinimas, \%} = \frac{(A_b - A_a)}{A_b} \cdot 100$$

Čia:  $A_a$  – tiriamojo tirpalo šviesos sugertis;  $A_b$  – palyginamojo tirpalo šviesos sugertis.

FRAP, tai antioksidacinių savybių nustatymo metodas pagrįstas tuo, kad esant žemai pH reikšmei, tiriamasis antioksidantas redukuoja trivalentį geležies joną ( $\text{Fe}^{+3}$ ), esantį  $\text{Fe}^{+3}$ /TPTZ komplekse iki divalencio geležies jono

(Fe<sup>+2</sup>), susidarant ryškiai mėlynos spalvos Fe<sup>+2</sup>/TPTZ kompleksas. Spalvos intensyvumas išmatuojamas 593 nm bangos ilgyje [12].

Pirmiausiai paruošiami reagentai: 300 mM acatatinis buferis (pH=3,6), 20 mmol/l FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O ir 10 mmol TPTZ (2,4,6 – tripiridil-s-triazinas) ištirpintas 40 mmol/l HCl. FRAP reagentas buvo paruoštas sumaišius 2,5 ml FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 2,5 ml TPTZ su 25 ml acatatinio buferio. Tuomet paimta po 100 µl bandinių ir sumaišyta su 3 ml FRAP reagento. Gautų tirpalų sugertis yra matuojama 593 nm bangos ilgyje.

Tiriamųjų junginių antioksidaciniam aktyvumui apskaičiuoti paruošiama kalibravimo kreivė sudaryta išmatavus FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O(5, 10, 15, 20, 25 µmmol/l) šviesos sugertis esant 593 nm bangos ilgiui.

## Rezultatai ir jų aptarimas

Gauti rezultatai pavaizduoti **1.1 lentelėje** parodė, kad iš 7 tiriamųjų junginių 6 pasižymėjo antibakteriniu aktyvumu prieš abi tirtas bakterijas.

### 1.1 lentelė. Tiriamųjų junginių antibakterinio aktyvumo tyrimo rezultatai.

Bakterijų rūšis	Junginių minimalios slopinimo koncentracijos (MIC), µg/ml									
	1a	1b	2a	2b	3	4	5	Karbazolas	Amoksicilinas	Ciprofloksacinas
<i>Bacillus subtilis</i>	31,25	250	31,25	31,25	62,5	125	NE <sup>a</sup>	NE <sup>a</sup>	62,5	<3,9
<i>Escherichia coli</i>	125	250	62,5	62,5	31,25	250	NE <sup>a</sup>	NE <sup>a</sup>	62,5	<3,9

a - MIC vertė >1000µg/ml.

Iš **1.1 lentelės** matyti, kad visi junginiai išskyrus **5**, kuris buvo vienintelis N pakeistas karbazolo darinys, pasižymėjo antibakteriniu aktyvumu prieš abi tirtas bakterijas, MIC vertės svyravo nuo 31,25 iki 250 µg/ml.

Prieš gramteigiamas bakterijas – *Bacillus subtilis* stipriausią poveikį parodė junginiai **1a**, **2a**, **2b**, visų jų MIC vertė buvo 31,25 µg/ml. Šių junginių antibakterinis poveikis prieš gramteigiamas bakterijas buvo dukart stipresnis nei medicinoje naudojamo antibiotiko amoksicilino, MIC vertė 62,5 µg/ml, tačiau lyginant su kitu antibiotiku – ciprofloksacinu, MIC vertė <3,9 µg/ml, aštuonis kartus mažesnė nei karbazolo junginių. Pakankamai stipriu poveikiu pasižymėjo ir bromintas karbazolo junginys **3**, MIC vertė 62,5 µg/ml. Silpną poveikį prieš *Bacillus subtilis* parodė **4** junginys, MIC vertė 125 µg/ml ir **1b** junginys, kuris nuo **1a** skiriasi tik tuo, kad turi dvi -CN grupes vietoje vienos.

Prieš gramneigiamas bakterijas – *Escherichia coli* tirti junginiai **1a-5** buvo mažiau aktyvūs, MIC vertės nuo 31,25 µg/ml iki 250 µg/ml. Čia stipresniu už amoksiciliną (MIC vertė 62,5 µg/ml) poveikiu pasižymėjo tik **3** junginys (MIC vertė 31, 25 µg/ml). Tačiau tokį patį į amoksicilino poveikį parodė jodinti junginiai **2a**, **2b**, MIC vertės 62,5 µg/ml. Likę junginiai **1a**, **1b** ir **4** pasižymėjo silpnu antibakteriniu poveikiu prieš šias bakterijas, MIC vertės nuo 125 iki 250 µg/ml. Įdomu, kad didžiausias skirtumas tarp bakterijų matomas **1a** junginio, prieš *Bacillus subtilis* jis net 4 kartus stipresnis nei prieš *Escherichia coli*.

Geresniam gautų rezultatų vertinimui pagal junginių struktūras, buvo patikrintas ir paties karbazolo antibakterinis aktyvumas. Nustatyta, kad karbazolas, kaip antibakterinis preparatas, prieš tirtas bakterijas buvo neveiksmingas. Iš gautų rezultatų matyti, kad jodo, bromo ir ciano grupių įvedimas į įvairias karbazolo žiedo padėtis yra atsakingas už šių junginių antibakterinį aktyvumą. Galima pastebėti, kad bromo poveikis yra stipresnis prieš gramneigiamas bakterijas, nei prieš gramteigiamas, o jodo atvirkščiai. Įdomu tai, kad junginys **1a** turintis vieną ciano grupę buvo stipresnis nei, dvi ciano grupes turintis **1b**. **4** junginys, bikarbazolas sujungtas heksilo tilteliu turintis vieną jodo pakaitą, turėjo silpnesnes savybes, nei tokį pat pakaitą turintis **2a** junginys. Tai leidžia manyti, kad antro karbazolo, arba heksilo tiltelio įtaka buvo neigiamą.

DPPH radikalo slopinimo tyrimas buvo atliktas su tomis pačiomis septyniomis medžiagomis **1a-5**. Tyrimo rezultatai pavaizduoti **1.2 lentelėje**.

### 1.2 lentelė. Laisvojo DPPH radikalo slopinimo 1a-5 junginiais rezultatai.

Tiriamasis junginys	Šviesos sugertis, esant 517 nm bangos ilgiui	DPPH radikalo slopinimas, %
---------------------	--	-----------------------------

1a	0,541	0,18
1b	0,470	13,28
2a	0,668	-
2b	0,524	3,32
3	0,732	-
4	0,517	4,61
5	0,588	-
Palyginamasis junginys	0,542	-

Gauti rezultatai parodė, kad tirti junginiai laisvąjį DPPH radikalą slopino silpnai. **4** junginys parodė silpną šio radikalo slopinimą, nuo 0,18 iki 13,28 %. Geriausiu DPPH radikalo slopinimu pasižymėjo **1b** junginys, jo slopinimas buvo 13,28 %. Panašiais slopinimais pasižymėjo junginys **2b**, slopinimas 3,32 % ir **4** junginys, slopinimas 4,61 %. Junginyje **2b**, prie karbazolo aromatinių žiedų 3 ir 6 padėtyje yra prijungta I atomai, o **4** junginys sudarytas iš karbazolo heksilo tilteliu sujungto su karbazolu 3 padėtyje turinčiu I atomą. Itin silpnu slopinimu pasižymėjo **1a** junginys, kuris kitaip nei **1b** junginys, turi tik vieną CN funkcinę grupę prie aromatinio žiedo 3 pozicijos.

Iš gautų rezultatų, galima manyti, kad tirtuose junginiuose, esančios -CN, -I ir -Br grupės nenulėmė jų stipraus laisvojo DPPH radikalo slopinimo poveikio.

Geležies jonų redukcijos aktyvumo nustatymo tyrimas buvo pradėtas nuo kalibracinės kreivės sudarymo, kuri leistų apskaičiuoti tiriamųjų junginių antioksidacinius aktyvumus. Iš kalibracinės kreivės nustatyta Fe(II) jonų koncentracijos apskaičiavimo lygtis yra:

$$x = \frac{S_{593nm}(\text{Išmatuota sugertis})}{0,0173 + 0,007}$$

FRAP tyrimo metu matavimams buvo naudojama 500 µg/ml tiriamųjų junginių **1a-5** koncentracijos. Atlikus FRAP tyrimą, pastebėta, kad kaip ir DPPH radikalo slopinimo tyrimo metu, junginiai **1a-5** nepasižymėjo ryškiais antioksidacinėmis savybėmis, pavaizduotomis **1.3 lentelėje**.

Iš gautų rezultatų matyti, kad redukciniomis savybėmis, tačiau labai silpnomis, pasižymėjo visi tirti junginiai, Fe<sup>+2</sup> jonų koncentracijos nuo 1,05 iki 8,74 µmmol/l.

**1.2 lentelė.** Geležies jonų redukcijos antioksidacinio aktyvumo nustatymo rezultatai.

Tiriamasis junginys	Šviesos sugertis, esant 593 nm bangos ilgiui	Fe(II) jonų koncentracija, µmmol/l
1a	0,018	1,05
1b	0,063	3,65
2a	0,151	8,74
2b	0,066	3,82
3	0,080	4,63
4	0,051	2,95
5	0,146	8,45

Stipriausiai trivalentį geležies joną (Fe<sup>+3</sup>), esantį Fe<sup>+3</sup>/TPTZ, iki Fe<sup>+2</sup> jonų redukavo **2b**, Fe<sup>+2</sup> jonų koncentracija 8,74 µmmol/l ir **5**, Fe<sup>+2</sup> jonų koncentracija 8,45 µmmol/l, junginiai. **2b** junginio struktūroje prie karbazolo aromatinio žiedo 3 ir 6 pozicijose yra prijungta I atomai, o **5** junginyje, prie karbazolo struktūroje esančios amino grupės prijungtas etilas. Silpniausiu poveikiu pasižymėjo **1b**, **2b**, **3** ir **4** junginiai, Fe<sup>+2</sup> jonų koncentracijos intervalas nuo 2,95 iki 4,63 µmmol/l. Silpniausiu poveikiu pasižymėjo **1a** junginys, turintis karbazolo aromatiniame žiede vieną CN funkcinę grupę, Fe<sup>+2</sup> jonų koncentracija 1,05 µmmol/l.

## Išvados

1. 6 iš 7 tirtų junginių pasižymėjo antibakteriniu aktyvumu tiek prieš *Bacillus subtilis*, tiek prieš *Escherichia coli* bakterijas. Iš jų junginiai **1a**, **2a**, **2b** ir **3** pasižymėjo stipresniu antibakteriniu aktyvumu nei antibiotikas amokicilinas.

2. Nustatyta, kad 1,3 ir 6 pozicijose esančios -CN, -I ir -Br grupės yra atsakingos už šių junginių antibakterinį aktyvumą.
3. Nustatyta, kad jodo pakaitai stipriau slopina gramteigiamų, *Bacillus subtilis*, o bromo pakaitai gramneigiamų – *Echerichia coli* bakterijų augimą.
4. Visi tirti junginiai parodė silpnas antioksidacines savybes tiek laisvojo DPPH radikalo sugaudymo, tiek geležies jonų redukcijos aktyvumo nustatymo metodais.
5. Į karbazolo žiedą įvesti -Br -I, bei -CN pakaitai nepasizymėjo stipriomis antioksidacinėmis savybėmis.

## Literatūra

1. S.T. Cole, Who will develop new antibacterial agents?. Phil. Trans. R. Soc, B, **369** (2014).
2. K.K Kumarasamy, M.A Toleman, T.R Walsh, F. Butt, R. Balakrishnan, Emergence of a new antibiotic resistance mechanism in India, Pakistan, and the UK: a molecular, biological, and epidemiological study. Lancet Infect Dis, **10**, 597-602 (2010).
3. S. Chakraborty, B. Chakraborty, A. Saha, C. Saha, T. Kanti, G. Bhattacharyya, I. Bhattacharyya, Evaluation of antimicrobial activity of synthesized fluorocarbazole derivatives based on SAR. Indian Journal of Chemistry, **56B**, 701-708 (2017).
4. M. Dorbon, J.M Schimtter, P. Garrigues, I. Ignatiadis, M. Ewald, P. Arpino, G. Guiochon, Distribution of carbazole derivatives in petroleum. Org. Geochem, **7**, 111-120 (1984).
5. O.P.S Patel, A. Mishra, R. Maurya, D. Saini, J. Pandey, I. Taneja, K.S.R Raju, S. Kanojiya, S.K Shukla, M.N Srivastava, M.Wahajuddin, A.K Tamrakar, A.K Srivastava, P.P Yadav, Naturally Occurring Carbazole Alkaloids from *Murraya koenigii* as Potential Antidiabetic Agents. J. Nat. Prod, **79**, 1276-1284 (2016).
6. J.F Morin, M. Leclerc, D. Ades, A. Siove, Polycarbazoles: 25 Years of Progress. Macromol. Rapid Commun, **26**, 761-778 (2005).
7. D. Kim, J.K Lee, S.O Kang, J. Ko, Molecular engineering of organic dyes containing N-arylcarbazole moiety for solar cell. Tetrahedron, **63**, 1913-1922 (2007).
8. Z. ChengHe, G. LinLing, Z. YiYi, Z. FeiFei, W. GuangZhou, J. Lei, G. Rongxa, Review on supermolecules as chemical drugs. Science in China Series B: Chemistry, **52**, 415-458 (2009).
9. A. Gluszynska, Biological potential of carbazole derivatives. European Journal of Medicinal Chemistry, **94**, 405-426 (2015).
10. B. Bonev, J. Hooper, J. Parisot, Principles of assessing bacterial susceptibility to antibiotics using the agar diffusion method. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, **61**, 1295-1301 (2008).
11. S.B Kedare, R.P Singh, Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. J Food Sci Technol, **48**, 412-422 (2011).
12. I.F.F Benzie, J.J Strain, The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”: The FRAP Assay. Analytical Biochemistry, **239**, 70-76 (1996).

# NAUJŲ PIRAZOLO FRAGMENTŲ TURINČIŲ 4-PIPERIDINILETANORŪGŠTIES DARINIŲ SINTEZĖ

Viktorija Dargytė<sup>1,2</sup>, Joana Solovjova<sup>1</sup>, Algirdas Šačkus<sup>1,2</sup>

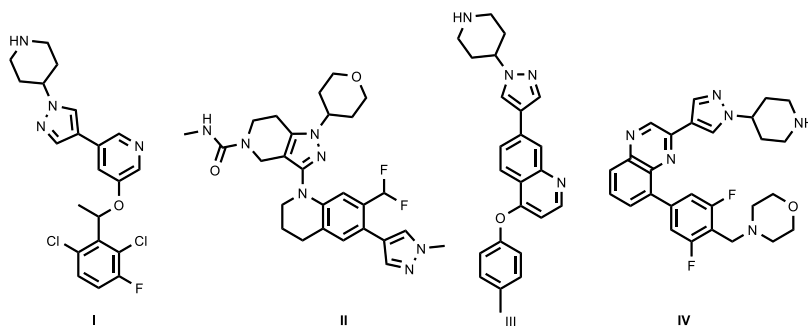
<sup>1</sup> Organinės chemijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas

<sup>2</sup> Sintetinės chemijos institutas, Kauno technologijos universitetas, K. Baršausko g. 59, LT-51423 Kaunas  
[viktorija.dargyte@ktu.lt](mailto:viktorija.dargyte@ktu.lt), [joana.solovjova@ktu.lt](mailto:joana.solovjova@ktu.lt)

## Įvadas

Pirazolo fragmentą turintys dariniai plačiai taikomi praktikoje. Jie yra naudojami kaip katalizatoriai, kurie nekenksmingi aplinkai, dažų ir vaistų pramonėje. Pirazolo struktūrą turintys junginiai taip pat pasižymi antimikrobinėmis, priešgrybelinėmis, priešvėžinėmis savybėmis.

Literatūroje yra pateikiami nemažiau svarbūs pirazolopiperidino dariniai, kurie pasižymi dideliu biologiniu aktyvumu. Šie junginiai plačiausiai taikomi farmacijoje, nes pasižymi priešvėžinėmis savybėmis. Pavyzdžiui, tirozino kinazės inhibitorius I, gali būti naudojamas vėžiui gydyti [1]. Heterociklinis junginys II yra anaplastinės limfomos kinazės inhibitorius, kuris skirtas plaučių vėžio gydymui [2]. Antinavikiniu veikimu pasižymintis junginys III yra potencialus junginys ūminės mieloidinės leukemijos gydymui [3]. Junginys IV veikia fermentą pseudokinazę JAK2 [4].



**1 pav.** Biologiškai aktyvūs junginiai, kurių sudėtyje yra pirazolopiperidino fragmentas

Dėl šių priežasčių pirazolo fragmentą turinčių junginių sintezė yra svarbi tyrimų sritis, kuri nuolat auga ir naujų biologiniu aktyvumu pasižyminčių junginių sintezės metodų paieška yra vis aktualesnė.

*Darbo tikslas:* atlikti naujų pirazolo fragmentą turinčių 4-piperidiniletanorūgšties darinių sintezę ir patikimai įrodyti gautų junginių struktūrą.

Darbo tikslui įgyvendinti buvo suformuoti šie uždaviniai:

1. Susintetinti pradinį junginį N-Boc-4-(2-metoksi-2-oksoetilidino)piperidino-1-karboksilatą ir atlikti reakcijas su pakeistais pirazolo dariniais.
2. Atlikti Suzuki – Miyaura kryžminio jungimo reakcijas su organinėmis boro rūgštimis.
3. Atlikti naujų pirazolopiperidino darinių hidrolizę ir N-Boc apsauginės grupės pašalinimo reakcijas.
4. BMR, IR, MS ir HRMS metodais ištirti susintetintų naujų junginių struktūrą.

## Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimo vykdymo eiga susidarė iš dviejų pagrindinių stadijų: darbo sintezės laboratorijoje vykdant chemines reakcijas ir gautų junginių struktūros patvirtinimo analizuojant jų spektrus.

Atliktų cheminių reakcijų eiga buvo tikrinama plonasluoksnės chromatografijos būdu. Junginiai gryninami kolonėlinės chromatografijos būdu.

Junginių cheminei struktūrai patvirtinti buvo atliktos masių spektroskopijos, branduolių magnetinio rezonanso bei IR spektroskopijos analizės. BMR spektrai gauti prietaisu Bruker Avance III spektrometru (400 MHz – <sup>1</sup>H BMR, 101 MHz – <sup>13</sup>C BMR ir 700 MHz – <sup>1</sup>H BMR, 176 MHz – <sup>13</sup>C BMR). Masės spektrai (MS) užrašyti Shimadzu LCMS – 2020 aparatu (ESI+ jonizacija). Infraraudonieji spektrai (IR) užrašyti naudojant Bruker TENSOR 27 preitaisą, banginė skalė □ sugraduota cm<sup>-1</sup>. Dervinių junginių infraraudonieji spektrai užrašyti Bruker VERTEX – 70v FTIR spektrometru. Aukštos skiriamosios gebos masių spektrai (HRMS) užrašyti naudojant Bruker micro TOF – QIII (ESI+) masių spektrometrą.

## Rezultatai ir jų aptarimas

Pirazolo fragmentą turintys heterocikliniai junginiai yra vieni iš svarbiausių, dėl savo farmakologinio ir biologinio aktyvumo. Jie pasižymi antimikrobinėmis, priešgrybelinėmis ir priešvėžinėmis savybėmis.

Norint gauti naujus pirazolopiperidino darinius buvo atlikta pradinio junginio *N*-Boc-4-(2-metoksi-2-oksoetilidino)piperidino-1-karboksilato sintezė. Pagal literatūroje pateiktus duomenis metil-2-(dimetiloksisfosforil)acetatui reaguojant su funkcinę oksogrupę ir azoto atomą turinčiais heterocikliniais junginiais bazinėmis sąlygomis yra gaunami funkcinę karboksigrupę turintys junginiai. Siekiant gauti naujus pirazolopiperidino darinius į *N*-Boc-4-(2-metoksi-2-oksoetilidino)piperidino-1-karboksilatą buvo įvedamas pirazolo žiedo fragmentas. Remiantis literatūroje pateikta metodika į *N*-Boc-4-(2-metoksi-2-oksoetilidino)piperidino-1-karboksilatą ketvirtoje padėtyje galima įvesti įvairiai pakeistus pirazolo fragmentus esant bazinėms sąlygoms.

Organinis junginys, savo struktūroje turintis halogeno atomą, gali būti naudojamas kryžminio jungimosi reakcijose, kurių metu susidaro stabilus sigma C-C ryšys. Literatūroje nurodoma, kad Suzuki reakcijos vyksta tarp organinės boro rūgšties ir halogeno atomą turinčių junginių. Šios reakcijos yra katalizuojamos įvairiais paladžio junginiais ir vyksta dalyvaujant bazei. Siekiant gauti įvairesnių pirazolopiperidino junginių buvo nuspręsta į 4-brompirazolopiperidinokarboksilatą vietoj bromo atomo įvesti aril- pakaitą. Šiam tikslui įgyvendinti buvo atliekamos Suzuki-Miyaura kryžminio jungimosi reakcijos.

Siekiant atlikti gautų junginių biologinio aktyvumo tyrimus pirmiausiai buvo vykdoma hidrolizė ir/arba azoto apsauginės grupės pašalinimas.

## Išvados

1. Įrodyta, kad metil-2-(dimetiloksisfosforil)acetatui reaguojant su *N*-Boc-piperidino-1-karboksilatu pagal Horner – Emmons reakcijos mechanizmą galima gauti *N*-Boc-4-(2-metoksi-2-oksoetilidino) piperidino-1-karboksilatą.

2. Nustatyta, kad vykdant *N*-Boc-4-(2-metoksi-2-oksoetilidino)piperidino-1-karboksilato reakcijas su pakeistais pirazolo dariniais bazinėmis sąlygomis į piperidino žiedo 4 padėtį gali būti įvesti pirazolo fragmentai.

3. Įrodyta, kad 4-brompirazolopiperidinokarboksilatui reaguojant su arilboro rūgštimis Suzuki – Miyaura kryžminio jungimosi reakcijos sąlygomis gali būti gaunami arilpakaitą turintys pirazolo dariniai.

4. Nustatyta, kad vykdant esterinės grupės hidrolizę susidaro karboksirūgštys, o *N*-Boc apsauginė grupė pašalinama junginius veikiant 4,0 M vandenilio chlorido tirpalu dioksane.

## Literatūra

1. ELIESEN, G.A.M., et al. Placental Disposition and Effects of Crizotinib: An Ex Vivo Study in the Isolated Dual-Side Perfused Human Cotyledon. *Toxicological Sciences*, 2017, vol. 157, no. 2. pp. 500-509 ISSN 1096-0929.
2. MAH, S., et al. Identification of 4-Phenoxyquinoline Based Inhibitors for L1196M Mutant of Anaplastic Lymphoma Kinase by Structure-Based Design. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2017, vol. 60, no. 22. pp. 9205-9221 ISSN 0022-2623.
3. MOULD, D.P., et al. Development of (4-Cyanophenyl)Glycine Derivatives as Reversible Inhibitors of Lysine Specific Demethylase 1. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2017, vol. 60, no. 19. pp. 7984-7999 ISSN 0022-2623.
4. PULEO, D.E., et al. Identification and Characterization of JAK2 Pseudokinase Domain Small Molecule Binders. *ACS Medicinal Chemistry Letters*, 2017, vol. 8, no. 6. pp. 618-621.

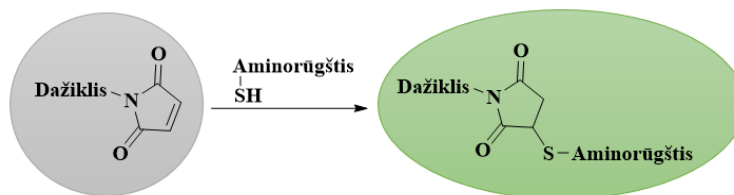
# NAUJŲ ZONDŲ KŪRIMAS IR PANAUDOJIMAS MERKAPTOAMINORŪGŠČIŲ IDENTIFIKAVIMUI

Šarūnė Daškevičiūtė, vad. prof. Vytautas Getautis

Kauno technologijos universitetas, Organinės chemijos katedra  
[sarune.daskeviciute@ktu.lt](mailto:sarune.daskeviciute@ktu.lt)

## Įvadas

Aminorūgštys – tai svarbi statybinė organizmo medžiaga. Pasaulyje plačiai aptarinėjamos ir nagrinėjamos – merkaptaminorūgštys. Yra trys panašios struktūros merkaptobiomolekulės, kurios atlieka esminius vaidmenis palaikant biosistemas – cisteinas (Cys), homocisteinas (Hcy) ir glutationas (GSH). Paprastai biotilių koncentracijų pakitimai ląstelėse yra susiję su daugeliu sunkių ligų. Norint užkirsti kelią net ankstyvų komplikacijų atsiradimui, reikia selektyviai identifikuoti merkaptobiomolekules ir jų koncentracijas žmogaus organizme. Tarp turimų būdų aptikti ir kiekybiškai ištirti tiolius biologiniuose mėginiuose plačiai taikomi fluorescenciniai metodai. Jie pasižymi dideliu specifiniu jautrumu merkaptobiomolekulėms, paprastumu ir mažomis sąnaudomis. Šiame darbe naudojamas – fluorescencinis Michaelio merkaptaminorūgščių nustatymo metodas, kuris pagrįstas nukleofiliniu reakcijos mechanizmu. Tipiški naudojami akceptorai yra maleimidai, vinilsulfonai, akrilatai, akrilamidai ir metakrilatai. Įrodyta, jog reaktyviausias iš jų yra maleimidai, kurio dviguboji jungtis selektyviai reaguoja ir prisijungia tik aminorūgščių merkaptoto grupę [1] (1 schema).



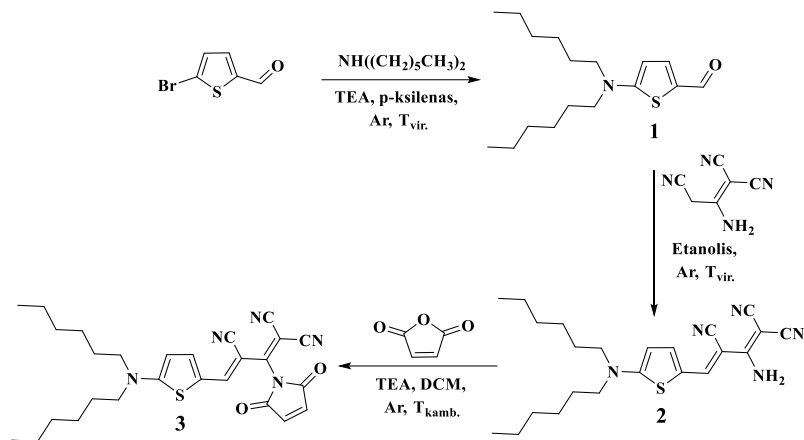
1 schema. Michaelio fluorescencinis metodas

Darbo tikslas – susintetinti naujus maleimido fragmentą turinčius zondus, kurie reaguodami su merkaptaminorūgštimis selektyviai jas identifikuotų.

## Tyrimo objektas ir metodika

Literatūroje [2] aprašoma, jog ypač patrauklūs merkaptaminorūgščių identifikavimui yra zondai, kurių absorbcijos maksimumas yra elektromagnetinės spinduliuotės srityje 650-900 nm. Taip yra todėl, jog vykstanti fluorescencija (FL) biologiniuose mėginiuose iš vietinių biomolekulių (~250-600 nm) [3] netrukdo ir neslopina tokių zondų fluorescavimo. Būtent dėl šios priežasties šiame darbe buvo sintetiniai cianininiai dažikliai, nes yra žinoma, jog didinant tokių dažiklių konjuguotos dvigubų jungčių grandinės ilgį, vyksta batochrominis poslinkis ir absorbcijos maksimumą galima ženkliai paslinkti į raudonąją spektro pusę [4]. Todėl šiame darbe buvo sintetinti trys nauji cianininiai dažikliai su skirtingu dvigubų jungčių skaičiumi konjuguotoje grandinėje, jungiančioje elektron donorinę bei elektron akceptorinę dažiklio dalį. Iki šiol literatūroje nėra pateiktų duomenų apie tokių junginių naudojimą merkaptaminorūgštimis identifikuoti.

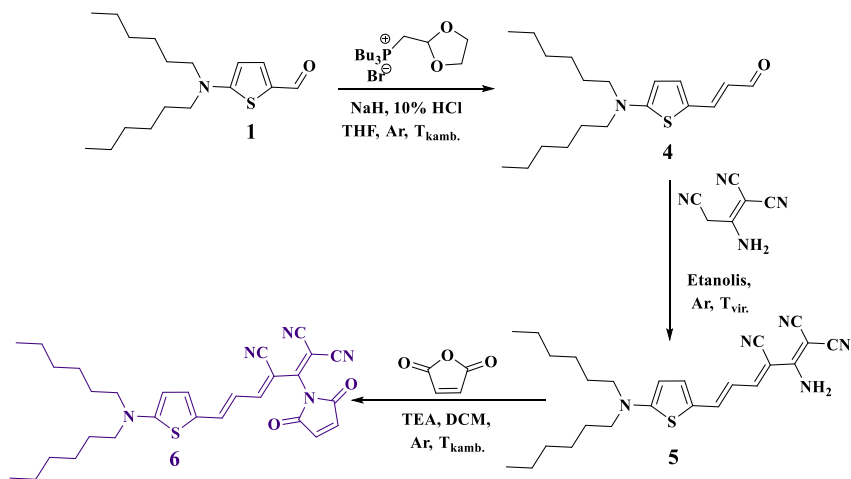
Argono aplinkoje ir ksileno virimo temperatūroje 5-bromo-2-tiofenokarboksialdehidą veikiant diheksilaminu, reakcijoje dalyvaujant katalizatoriui TEA, buvo išskirtas tarpinis junginys (1). Šiam reaguojant su 2-amino-1,1,3-triciano-1-propenu, reakciją vykdant argono aplinkoje ir etanolio virimo temperatūroje, susidarė junginys (2). Pastarąjį dichlormetane kondensuojant su maleino anhidridu, esant katalizatoriui TEA, buvo gautas tikslinis cianininis dažiklis (3) su mažesniu dvigubų jungčių skaičiumi konjuguotoje grandinėje (2 chema).



**2 schema.** Cianininio dažiklio **3** sintezė

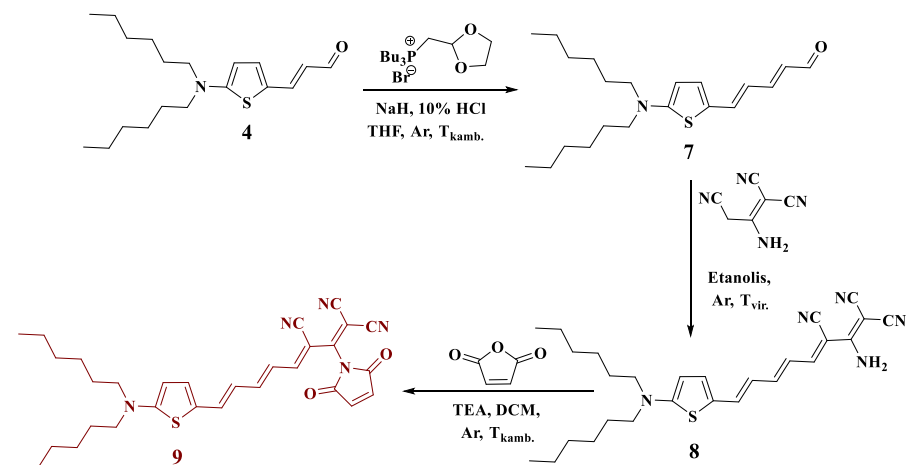
Įvertinti konjuguotos dvigubų jungčių grandinės ilgio įtaką dažiklio savybėms, t.y. elektromagnetinės spinduliuotės (UV/RŠ) ir FL spektrų batochrominiam poslinkiui į raudonąją spektro dalį, buvo sintetinti cianininiai dažikliai su papildoma viena –CH=CH– ir dvejomis –CH=CH–CH=CH– dvigubomis jungtimis.

Inertinėje aplinkoje, THF-e ir kambario temperatūroje junginį **1** veikiant tributil-(1,3-dioksolan-2-ilmetil)fosfonio bromidu, reakcijoje dalyvaujant natrio hidridui, o vėlesniame hidrolizės etape HCl, išskiriamas tarpinis junginys (**4**). Toliau, dažiklio **6** gavimui buvo panaudota anksčiau aprašyta sintezės schema. Junginiui **4** reaguojant su 2-amino-1,1,3-triciano-1-propenu susintetintas tarpinis junginys (**5**), o pastarąjį kondensuojant su maleino anhidridu buvo gautas tikslinis dažiklis (**6**) su papildoma dviguba jungtimi konjuguotoje grandinėje (3 schema).



**3 schema.** Cianininio dažiklio **6** sintezė

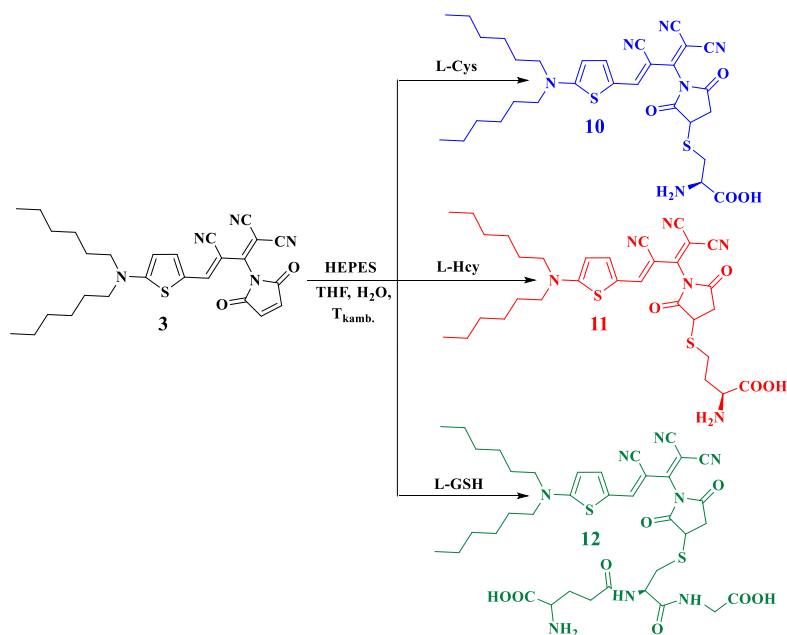
Dažiklio sintezei su dvejomis papildomomis –CH=CH–CH=CH– dvigubomis jungtimis, kaip pradinis junginys naudotas **4**, kuriam vėl reaguojant su tributil-(1,3-dioksolan-2-ilmetil)fosfonio bromidu išskirtas tarpinis junginys (**7**). Toliau analogiškai vykdyta anksčiau aprašyta sintezės schema ir gautas tikslinis dažiklis (**9**) (4 schema).



4 schema. Cianininio dažiklio 9 sintezė

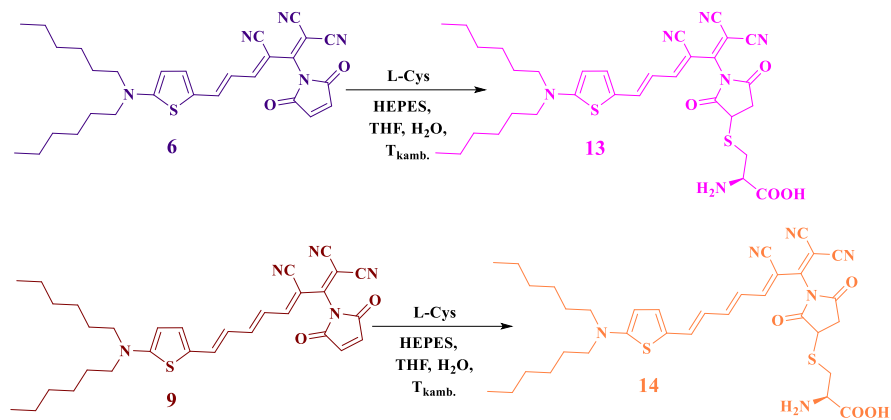
Tolimesnės darbo dalies tikslas buvo išskirti junginius, susidarantius maleimido fragmentą turinčiam cianininiui dažikliui reaguojant su merkaptaminorūgštimis. Minėta sąveika remiasi literatūroje aprašytu Michaelio fluorescenciniu metodu, naudojamu biotilių identifikavimui.

Darbe buvo tiriama susintetinto cianinio dažiklio **3** sąveika su visais trimis biotiliais: cisteinu, homocisteinu ir glutationu. Kambario temperatūroje ekvivalentiniame kiekyje THF ir dejonizuoto vandens dažiklį **3** veikiant L-cisteinu, reakcijoje dalyvaujant HEPES buferiui, buvo išskirtas merkaptaminorūgštį prisijungęs tikslinis junginys (**10**). Analogiškai **3** veikiant L-homocisteinu ir L-glutationu susidarė biotilių fragmentus turintys dažiklio **3** dariniai (**11**) ir (**12**) (5 schema).



5 schema. Cianininio dažiklio 3 sąveika su merkaptaminorūgštimis

Dėl lengvesnio fluorescencinio zondo **10** išskyrimo ir didesnių reakcijos išeigų, lyginant su analogais **11** ir **12**, cianininio dažiklio **6** su papildoma dviguba  $-\text{CH}=\text{CH}-$  jungtimi ir dažiklio **9** su dvejomis papildomomis  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$  jungtimis, sąveikai su merkaptaminorūgštimis buvo pasirinktas biotiolis cisteinas. Tikslinių junginių **13** ir **14** gavimui buvo panaudota anksčiau aprašyta sintezės schema. Junginiams **6** ir **9** reaguojant su L-cisteinu buvo išskirti biotolio dariniai (**13** ir **14**) (6 schema).



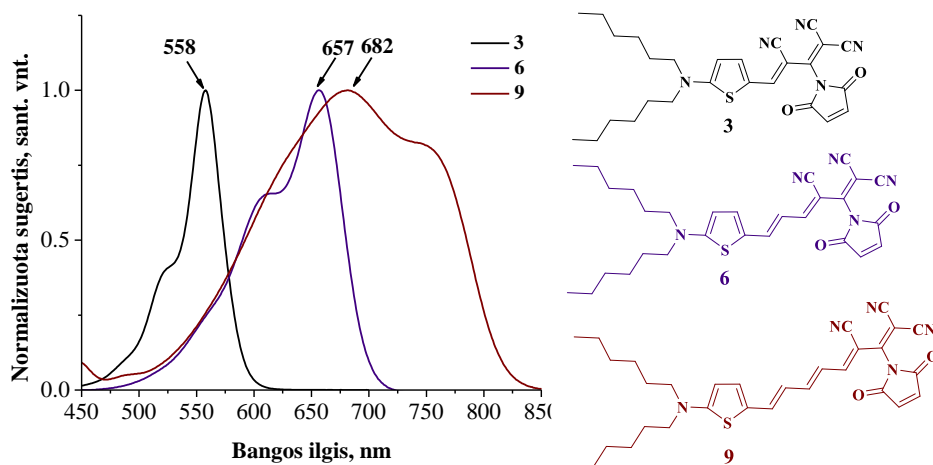
**6 schema.** Cianininių dažiklių **6** ir **9** sąveika su merkaptaminorūgštimi

Susintetintų žymeklių **3**, **6** ir **9** bei fluorescuojančių zondų **10-14** struktūra patvirtinta  $^1\text{H}$  BMR,  $^{13}\text{C}$  BMR ir elementinės analizės duomenimis.

## Rezultatai ir jų aptarimas

Michaelio metodu susintetintus fluorescuojančius zondus yra svarbu iširti jų optines savybes, kurios parodo, ar žymeklis gali selektyviai atskirti visus tris biotilius - cisteiną, homocisteiną ir glutationą. Svarbu, kad tokių junginių FL spektro emisijos maksimumai būtų hipsochromiškai ar bathochromiškai pasislinkę, pradinio zondo (dažiklio) atžvilgiu. Pagal šiuos poslinkius galima identifikuoti merkaptaminorūgštis biologiniuose mėginiuose.

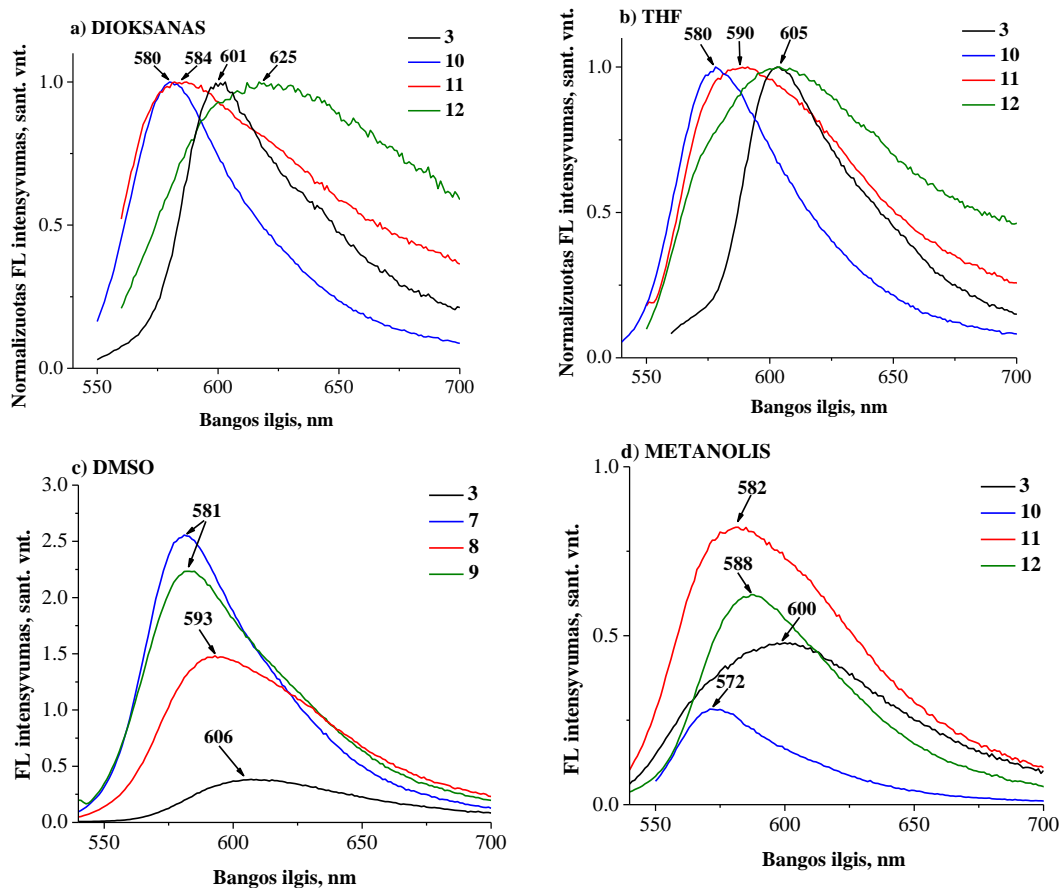
Žinant, kad ypač patrauklūs merkaptaminorūgščių identifikavimui yra zondai, kurių absorbcijos maksimumas yra elektromagnetinės spinduliuotės srityje 650-900 nm, buvo užrašytas žymeklių **3** ir **6** UV/RŠ spinduliuotės sugerties spektras DMSO (1 pav.).



**1 pav.** Junginių **3**, **6** ir **9** tirpalų RŠ spinduliuotės sugerties spektras ( $c = 10^{-4}$  mol/l,  $d = 1$  mm)

Iš 1 pav. matyti, kad tiolių identifikavimui naudoto zondo **3** absorbcijos juostos maksimumas yra 558 nm elektromagnetinės spinduliuotės srityje, o prailgintų zondų **6** ir **9** absorbcijos maksimumas ženkliai pasislinko į raudonąją spektro dalį ( $\lambda_{max} \sim 657$  ir  $\lambda_{max} \sim 682$ ).

Toliau buvo atliekami **3** zondo ir fluorescuojančių zondų **10-12** fluorescencijos tyrimai skirtinguose tirpikliuose: dioksane, THF-e, DMSO ir metanolyje (2 pav.).



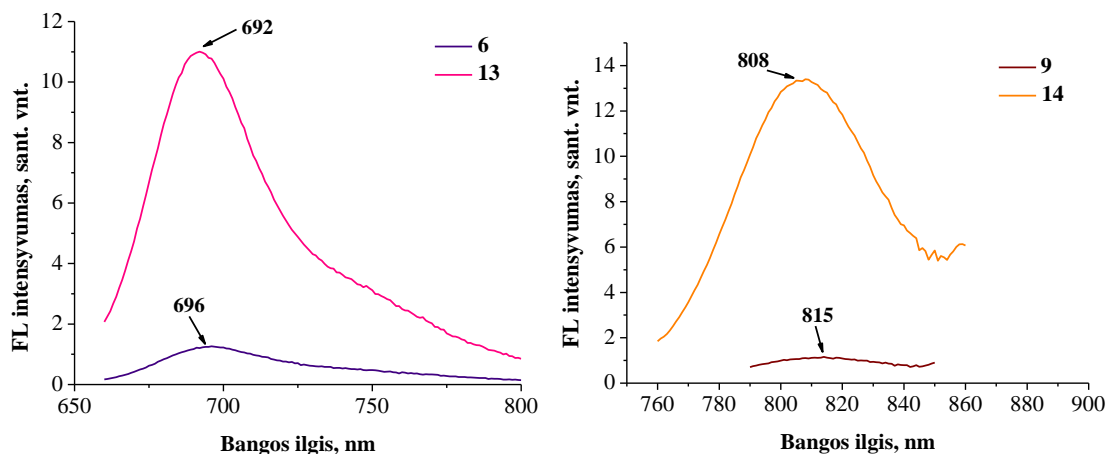
2 pav. Junginių **3** ir **10-12** FL tirpalų spektrai ( $c = 10^{-5}$  mol/l,  $d = 1$  cm)

Įvertinus 2 pav. pateiktus duomenis, akivaizdu, kad zondas **3** metanolio tirpiklyje gali selektyviai atskirti visus tris biotiolius. Čia didžiausiu hipsochrominiu poslinkiu išsiskiria ir tuo pačiu lengviausiai identifikuojamas biotiolis cisteinas –  $\lambda_{max} \sim 572$  nm. Homocisteinas ir glutationas taip pat selektyviai atskirtini metanolyje, nes junginio **11**  $\lambda_{max} \sim 582$  nm, o **12**  $\lambda_{max} \sim 588$  nm.

DMSO stebimas fluorescencinio zondo **10** žymus FL intensyvumo šuolis. Lyginant su pradiniu junginiu **3** jis išaugo net 6,5 karto. Tuo tarpu metanolyje intensyviausiai fluorescavo junginys **11**, bet ši fluorescencija padidėjo tik 2 kartus. Cisteino dariniui **10** taip pat buvo apskaičiuota FL kvantinė išeiga, kuri siekė 0,73 %, kai tuo tarpu zondui **3** ji buvo lygi 0,0 %.

Tolimesniuose tyrimuose buvo atlikti pagrindiniai dažiklio **6** bei jo darinio **13** fluorescencijos tyrimai (3 pav.) Iš 3 pav. duomenų galima teigti, kad zondas **6** DMSO yra tinkamas biotolio cisteino identifikavimui - jį prisijungus yra fiksuojamas nežymus hipsochrominis poslinkis. Susidarius fluorescuojančiam zondui **13** stebimas akivaizdus FL padidėjimas, o lyginant su pradiniu cianininiu dažikliu **6** jis išaugo net 9 kartus. Pastebėjus tokius gerus rezultatus buvo apskaičiuota Cys darinio **13** FL kvantinė išeiga, kuri siekė 7,47%. Akivaizdu, kad padidinus cianininio dažiklio **3** konjuguotos dvigubų jungčių grandinės ilgį ir prijungus cisteino merkaptaminorūgštį, FL kvantinė išeiga išaugo net 10 kartų. Dažiklis **9** taip pat yra tinkamas biotolio cisteino identifikavimui, nes stebimas fluorescuojančio zondo **14**

hipsochrominis poslinkis. Jo fluorescencijos intensyvumas išaugo net 14 kartų, lyginant pradinio zondo atžvilgiu, o kvantinė išieiga siekė 9,7%.



3 pav. Junginių 6, 9, 13 ir 14 FL tirpalų spektrai ( $c = 10^{-5}$  mol/l,  $d = 1$  cm)

## Išvados

1. Įrodyta, kad Michaelio prijungimo maleimido reakcijos metodu sėkmingai susidarė merkaptobiotilių – cisteino, homocisteino ir glutationo fluorescuojantys zondai.
2. Įrodyta, kad mažesni dvigubų jungčių skaičių chromofore turintys zondai **3** metanolyje selektyviai atskiria visas tris merkaptoaminorūgštis.
3. DMSO yra tinkamiausias tirpiklis sukurtų zondų **10-14** fluorescencijos intensyvumui ir kvantinės išieigos įvertinimui.
4. Zondai **6** ir **9** su ilgesnėmis konjuguotomis dvigubų jungčių grandinėmis, lyginant su analogu **3**, absorbcijos maksimumą paslinko į ypač patrauklią merkaptoaminorūgščių identifikavimui 650-900 nm elektromagnetinės spinduliuotės sritį.
5. Iš dažiklio **6** ir cisteino susidaręs fluorescuojantis zondas **13** parodė žymiai didesnę fluorescencijos intensyvumą (11,0 sant.vnt.) ir žymiai geresnę kvantinę išieigą (7,47%), lyginant su analogišku fluorescuojančiu zondų iš dažiklio **3** (2,6 sant.vnt., 0,73%), o dažiklio **9** ir cisteino fluorescuojantis zondas **14** – 14,0 sant. vnt ir 9,7% kvantinę išieigą.
6. Įrodyta, kad susintetinti zondai **3**, **6** ir **9** sėkmingai gali būti naudojami biotilių identifikavimui.

## Literatūra

1. Nair, P. D.; Podgorski, M.; Chatani, S. 2014. The thiol – Michael addition click reaction: a powerful and widely used tool in materials chemistry. *Chemistry of Materials*. Vol. 26: 724-744.
2. Guo, Z.; Park, S.; Yoon, J. et. al. 2014. Recent progress in the development of near-infrared fluorescent probes for bioimaging applications. *Chemical Society Reviews*. Vol. 43: 16-29.
3. Strečkytė, G.; Rotomskis, R. 2007. Fluorescencinė diagnostika biomedicinoje. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla.
4. Parthasarathy, V.; Pandey, R.; Stolte, M. et. al. 2015. Combination of cyanine behaviour and giant hyperpolarizability in novel merocyanine dyes: beyond the bond length alternation (BLA) paradigm. *Chemistry a European Journal*. Vol. 21: 14211-14217.
5. Northrop, B. H.; Frayne, S. H.; Choudhary, U. 2015. Thiol – maleimide „click“ chemistry: evaluating the influence of solvent, initiator, and thiol on the reaction mechanism, kinetics, and selectivity. *Polymer Chemistry*. Vol. 6: 3415-3430.

# AKTYVINTOS ANGLIES GAMYBA IŠ MEDŽIO PJUVENŲ IR JOS SAVYBIŲ TYRIMAS

I. Daunoravičius, P. Skiudulas, Ž. Kryževičius

Klaipėdos universitetas, Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

## Išvadas

Šiais laikais vis labiau kreipiamas dėmesys į aplinkos apsaugą, kadangi sparčiai vystosi naujausios technologijos tiek mūsų šalyje, tiek kitose valstybėse. Gamybos procesų metu į mus supančią aplinką patenka dujinės, skystos ir kietos atliekos. Tai kenkia žmogaus sveikatai ir teršia aplinką.

Aktyvintos anglis turi dideli paviršiaus plotą ir yra porėtos, jos plačiai naudojamos medžiagų atskyrimui, gryninimui, įvairių dažiklių pašalinimui, vandens valymui, oro ir dujų valymui. Aktyvintos anglis gali būti pagaminamos dviem metodais: chemine arba fizikine aktyvacija. Fizikinės aktyvacijos procesas susideda iš žaliavos pirolizės ir jos kieto likučio kontroliuojamos oksidacijos, vandens garų arba anglies dioksido aplinkoje. Cheminio aktyvacijos proceso metu pradinė žaliava yra paveikiama cheminiais reagentais ir po to vykdoma jos pirolizė.

Šiuo metu yra ypatingas susidomėjimas sorbentais, kurie gaminami iš perdirbtų žaliavų atliekų. Šių sorbentų privalumai yra: lengvai prieinami, pigūs ir išsprendžia atliekų utilizavimo problemą. Sorbentas (aktyvinta anglis) gali būti gaminamas iš slyvų kauliukų, graikiškų, kokoso riešutų kevalų [1]. Taip yra sutaupomos atliekų utilizacijai skirtos lėšos ir apsaugoma gamta nuo kenksmingų atliekų, todėl tokių sorbentų panaudojimas tampa ekonomiškai bei ekologiškai tikslingas.

Darbo tikslas – įvertinti medžio pjuvenų panaudojimo galimybę aktyvintos anglies gamybai ir ištirti jos savybes.

## Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimo objektas – pirolizės procesui buvo pasirinktos alksnio medienos pjuvenos, kurios prieš pirolizės procesą buvo impregnuojamos cinko(II) sulfato 20 % tirpalais.

Pjuvenų paruošimas: buvo pagaminti 4 skirtingi mišiniai. Pjuvenos maišomos skirtingu masės santykiu su cinko(II) sulfato tirpalu (0, 0.5, 0.75, 1). Laukiama 3 h., kol įmirks pjuvenos.

**1 lentelė.** Pjuvenų ir cinko(II) sulfato masių santykiai.

Adsorbento žymėjimas	Masių santykis	Masė cinko(II) sulfato (g)	Masė pjuvenų (g)
A-0	0	0	400
A-0.5	0.5	200	400
A-0.75	0.75	300	400
A-1	1	400	400

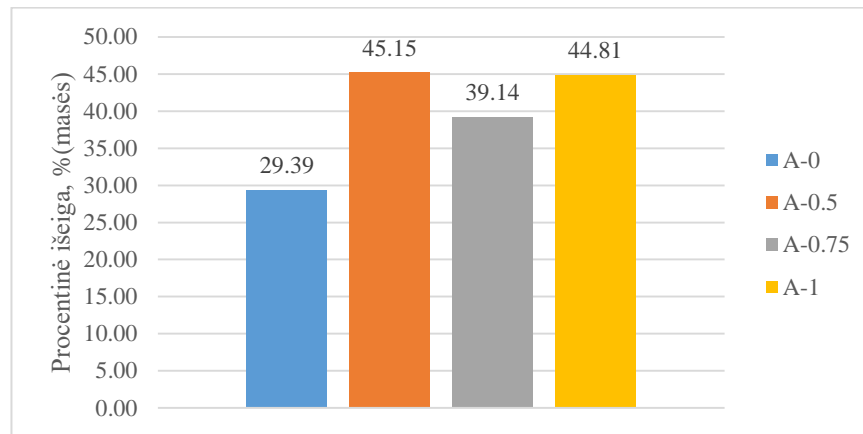
Vykdoma lėta pirolizė, temperatūra keliama iki 400 °C. Gautas likutis smulkinamas ir sijojamas. Pasirenkamos dalelės, kurių dydis tarp 0,063 – 0,2 mm. Išsijotos anglis buvo plaunamos 60 °C temperatūros distiliuotu vandeniu, kad pašalinti cinko(II) sulfato likučius, ir džiovinamos 6h 110 °C temperatūroje. [2]

Po gamybos buvo nustatytos aktyvintos anglies savybės: peleningumas, kuris buvo atliekamas pagal ASTM D2866-94 standartą; piltinis tankis pagal standartą ASTM D 2854-96 ir jodo skaičius. Jodo skaičius - tai pagrindinis parametras, kuris naudojamas charakterizuoti aktyvintas anglis. Nustatoma buvo naudojant standartą ASTM D4607 – 14 [3]. Jodo skaičiaus nustatymas: mėginys paveikiamas 10 ml 5 % HCl tirpalu, virinamas ir maišomas 30 s. Ataušinamas kambario temperatūroje. Į gautą tirpalą įpilama 100 ml 0,1 N jodo tirpalo ir mišinys maišomas 30 s.

Gautas mišinys filtruojamas per filtro popierių (pirmi 20 – 30 ml filtrato tyrimams nenaudojami). 50 ml filtrato titruojama 0,1 N natrio tiosulfato tirpalu naudojant krakmolą kaip indikatorį.

### Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas

Pirolizės kieto produkto išeigos rezultatai pateikiami 1 paveiksle. Didžiausia kieto produkto išeiga 45,15 % buvo gauta mišinio, kurio pjuvenų ir cinko(II) sulfato masės santykis 0.5. Mažiausia išeiga 29,39, kai pjuvenos nebuvo impregnuojamos cinko(II) sulfato tirpalu.



**1 pav.** Pirolizės kieto produkto išeiga.

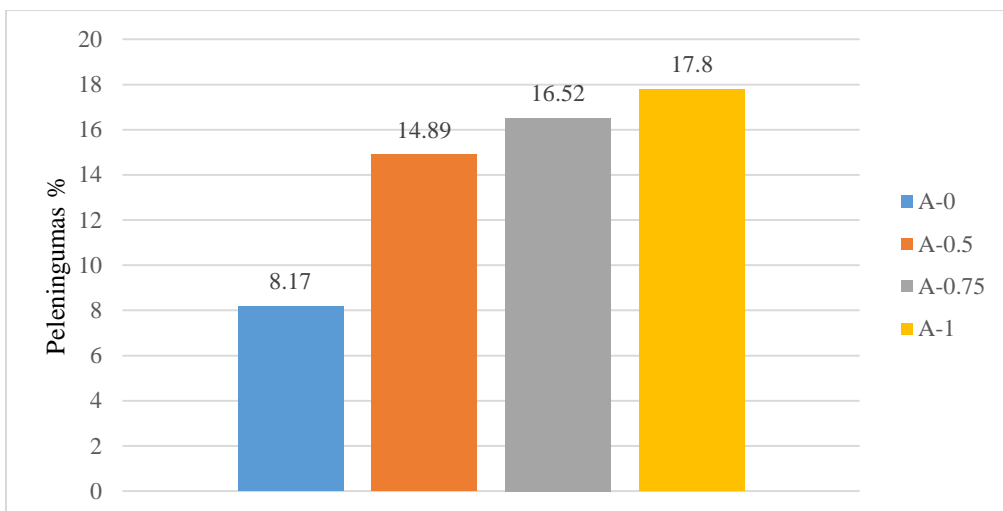
Eksperimentiškai nustatytos piltinio tankio reikšmės pateiktos 2 lentelėje. Didžiausia piltinio tankio reikšmė 312,5 kg/m<sup>3</sup> aktyvios anglies A-1. Didėjant santykiui tarp pjuvenų ir cinko(II) sulfato tankio reikšmės didėja.

**Lentelė 2.** Aktyvios anglies piltinis tankis.

Adsorbentas	A-0	A-0.5	A-0.75	A-1
Piltinis tankis kg/m <sup>3</sup>	197.2	280.5	310.6	312.5

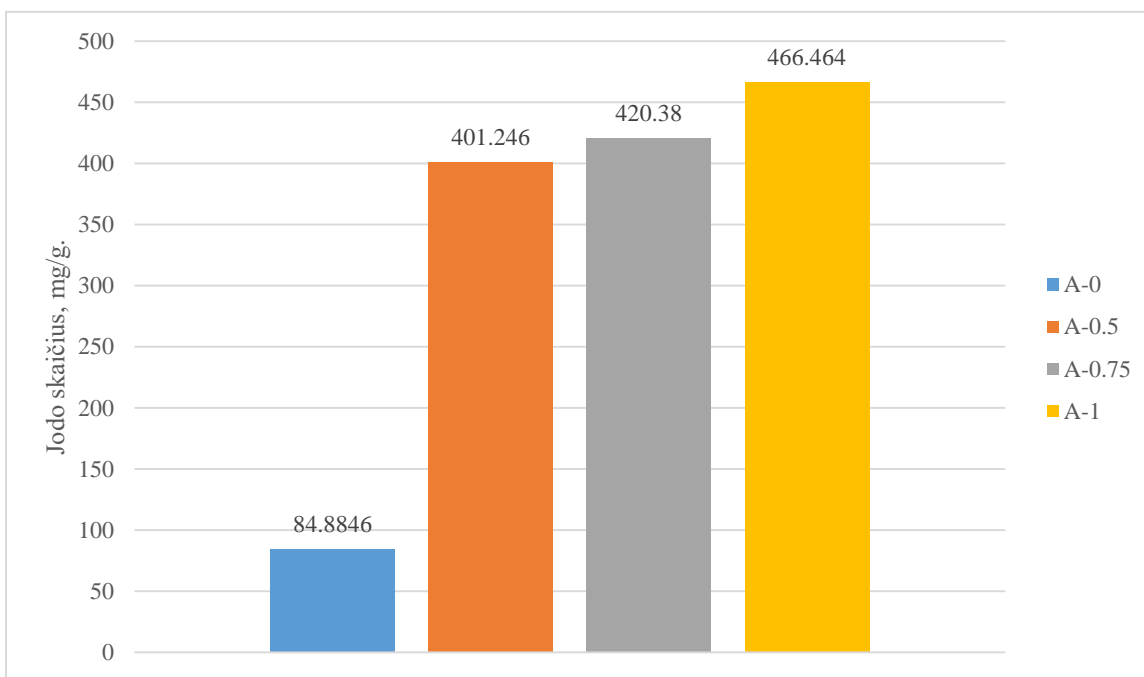
Literatūroje pateikiama, kad aktyvios anglies piltinio tankio reikšmės yra tarp 200-650 kg/m<sup>3</sup> [4].

Geros kokybės aktyvinta anglis turi būti mažo peleningumo. Eksperimento metu gautos vertės pateikiamos 2 paveiksle. Buvo pastebėta, kad didėjant impregnavimo santykiui didėjo ir peleningumas nuo 8.17 iki 17.8 %.



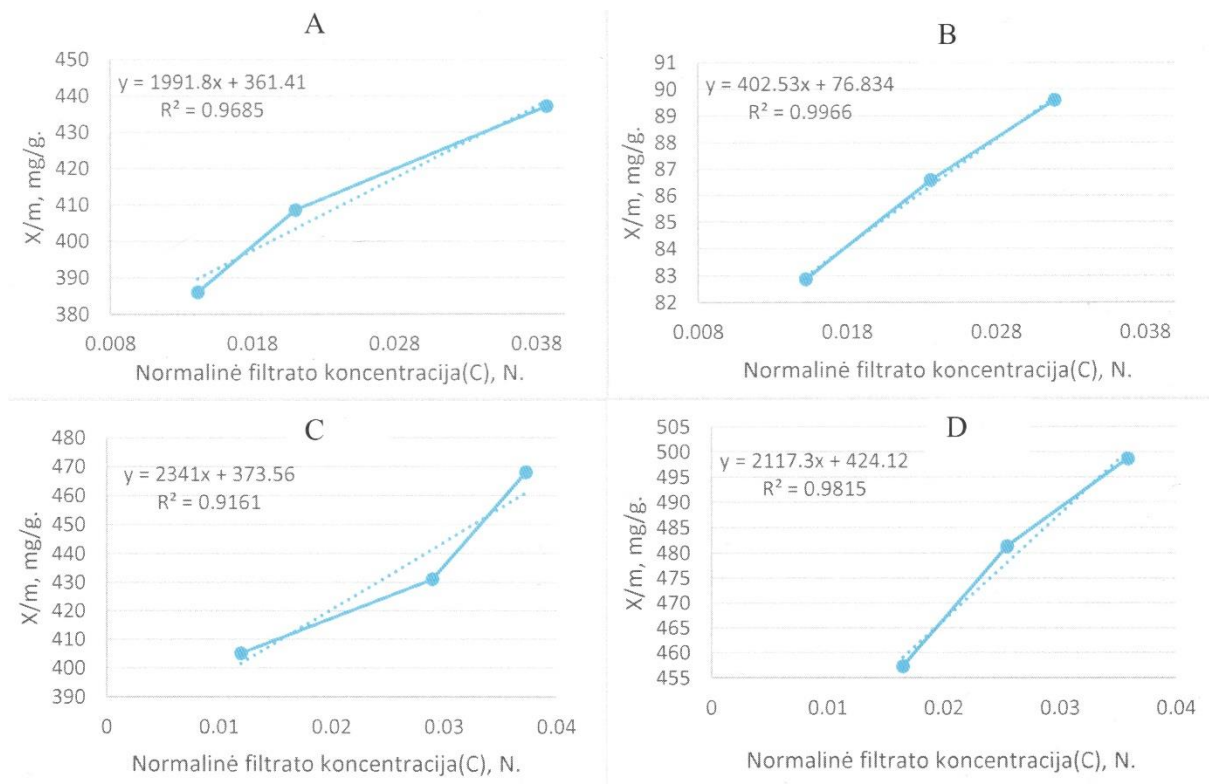
2 pav. Aktyvintos anglies peleningumas

Literatūroje pateikiama, kad komercinių aktyvintų anglių peleningumas yra nuo 2 – 10 % [5]. Į šį intervalą patenka tik anglis gauta neimpregnavus pjuvenų.



3 pav. Jodo skaičius mg/g.

Nustatant cinko(II) sulfato poveikį aktyvintos anglies sorbcinėms savybėms rezultatai pateikiami 3 paveikslėlyje. Didžiausias jodo adsorbcinė geba buvo išmatuota aktyvintos anglies A-1 466,46 mg/g, o mažiausia A-0 84-88 mg/g. Taip pat buvo pastebėta, kad didinant pjuvenų ir cinko(II) sulfato masės santykį didėjo ir jodo adsorbcinė geba, nuo 401,25 iki 466,46 mg/g.



**4 pav.** Jodo adsorbcijos izotermės: A – A-0,75; B – A-0 ; C – A-0,5; D – A-1;

Kadangi tipinės jodo skaičiaus reikšmės yra 500 – 1200 mg/g, o gautos aktyvios anglies naudojant cinko(II) sulfatą maksimali vertė yra 466,64 mg/g. Galima teigti, kad anglyje nėra pakankamai išvystytas mikro porėtumas. Jodo skaičius buvo nustatomas pirmiausiai sudarant jodo adsorbcijos izotermes, kurios kiekvienam tirtam bandiniui pavaizduotos 4 paveikslėlyje.

Atlikus pjuvenų pirolizę, esant tomis pačiomis sąlygomis buvo pastebėta, kad impregnavus pjuvenas cinko(II) sulfato tirpalu padidėja pirolizės proceso išeiga nuo 29,39 % (A-0) iki 45,15 % (A-0,5).

Ištyrus aktyvios anglies peleningumą nustatyta, kad didėjant cinko(II) sulfato impregnavimo santykiui didėja peleningumas nuo 8,17 % (A-0) iki 17,8 % (A-1). Išmatavus aktyvios anglies piltinį tankį nustatyta, kad aktyvintų anglių impregnuotų cinko(II) sulfato tirpalu tankio reikšmės patenka į intervalą pateiktą literatūroje nuo 200-650 kg/m<sup>3</sup>.

Ištyrus jodo adsorbcinę gebą ir nustačius jodo skaičių, buvo pastebėta, kad didėjant pjuvenų impregnavimo santykiui didėja jodo skaičius. Mažiausias jodo skaičius buvo 84,88 mg/g (A-0), o didžiausias 466,64 mg/g (A-1)

### Išvados

1. Atlikus pjuvenų pirolizę, buvo nustatyta, kad cinko(II) sulfatas turi įtakos pirolizės išeigai. Didžiausia pirolizės išeiga 45,15 % buvo pasiekta, kai santykis pjuvenų su cinko(II) sulfatu yra 0,5. Mažiausia išeiga 29,39 %, kai pjuvenos buvo pirolizuojamos be cinko(II) sulfatu.
2. Eksperimento metu buvo nustatyta, kad didėjant cinko(II) sulfato santykiui gerėja aktyvios anglies adsorbcinės savybės. Jodo skaičius aktyvios anglies A-0 yra 84,88 mg/g , A-0,5 yra 401,25 mg/g , A-0,75 yra 420,38 mg/g, A-1 yra 466,66 mg/g.
3. Mažiausias peleningumas išmatuotas aktyvios anglies A-0 8,17 %, o didžiausias A-1 17,18 %. Impregnuotos aktyvios anglies peleningumas neatitinka komercinių aktyvintų anglių. Gautos piltinio tankio reikšmės patenka į literatūroje pateikiama intervalą nuo 200 kg/m<sup>3</sup> iki 650 kg/m<sup>3</sup>. Išskyrus anglį A-0, jos piltinio tankio reikšmė yra 197,2 kg/m<sup>3</sup>.

### **Literatūros šaltiniai**

Mohamm D.; Ch.U. Pittman Jr. Ch.U.; 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J. Of Hazard. Mater.* vol. B 137: 762-811

Kibami, D.; Pongener, D.; Rao, K. S.; Sinha, D. 2014. Preparation and characterization of activated carbon from *Fagopyrum esculentum* Moench by HNO<sub>3</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation. *Der Chemica Sinica.* 5(4): 46-55 p.

Itodo A.U.; Abdulrahman F.W.; Hassan L.G; Maigandi S.A; Itodo H.U.; 2010. Application of Methylene Blue and Iodine Adsorption in the Measurement of Specific Surface Area by four Acid and Salt Treated Activated Carbons. *New York Science Journal* 3(5):25-33.

Yusufu M. I.; Ariaahu C. C.; Igbabul B. D.; Production and characterization of activated carbon from selected local raw materials. *African Journal of Pure and Applied Chemistry* Vol. 6(9): 123-131.

Aznar, J. S.; 2011. Characterization of activated carbon produces from coffee residues by chemical and physical activation. *Stockholm.* 53 p.

# KETURIS PAPILDOMUS KARBAZOLILO CHROMOFORUS TURINČIŲ V886 ANALOGŲ SINTEZĖ IR SAVYBIŲ TYRIMAS

Aida Drevilkauskaitė, vad. prof. Vytautas Getautis

Kauno Technologijos universitetas, Cheminės Technologijos fakultetas, Radvilėnų pl. 19, 50299, Kaunas  
*aida.drevilkauskaite@ktu.edu*

## Įvadas

Energijos paklausa pasaulyje didėja dėl sparčiai augančio elektrinių prietaisų, transporto priemonių naudojimo buityje ir pramonėje. Norima didinti energijos gavimą iš atsinaujinančių energijos šaltinių, kurių efektyvus naudojimas padėtų sumažinti šiltnamio reiškinį sukeliančių dujų išskyrimą į atmosferą ir aplinkos taršą bei sumažintų iškastinio kuro naudojimą.

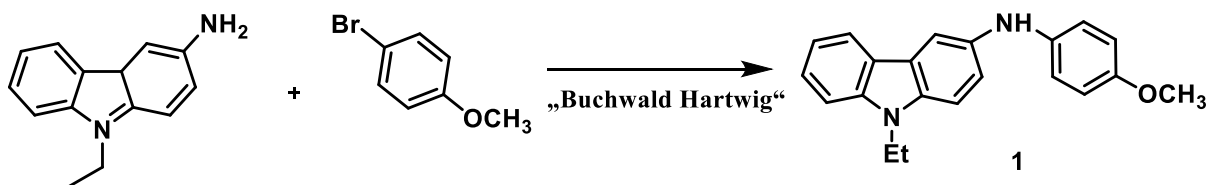
Daugiausiai investicijų pritraukianti atsinaujinančios energetikos sritis- saulės energetika [1]. Saulės energijos pavertimui elektros energija naudojami saulės elementai (SE). Šiuo metu vieni iš labiausiai tyrinėjamų yra perovskitiniai SE, kuriuose perovskitas, dažniausiai metilamonio švino (II) jodidas, naudojamas kaip šviesą sugerianti medžiaga.

Perovskitinių saulės elementų efektyvumas per pastarąjį dešimtmetį padidėjo nuo 3,83% iki 23,3% [2]. Našumą bandoma didinti įvairiais būdais, pavyzdžiui, naujų skylių pernešančių medžiagų, vienos iš sudedamųjų perovskitinių saulės elementų dalių, sintezė. Skylių transportuojanti medžiaga turi pasižymėti savybėmis, tinkamomis pernešti krūvininkus ir atstatyti prarastus elektronus perovskito sluoksnyje. Šiuo metu perovskitiniuose saulės elementuose kaip teigiamus krūvininkus transportuojanti medžiaga naudojamas 2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-metoksiifenil)amino]-9,9'-spiro-bifluorenas (SpiroOMeTAD).

Literatūroje [3] aprašytas bis(4-metoksi)fenilamino fragmentais pakeistus karbazolilo chromoforus turintis 1,2-dimetilbenzeno darinys V886, kurio sintezė lyginant su SpiroOMeTAD yra paprastesnė ir trumpesnė, joje nenaudojami agresyvūs ir jautrūs reagentai. V886 pagrindu sukonstruoto SE ir analogiško prietaiso su SpiroOMeTAD efektyvumai labai panašūs (18,41% ir 18,79% atitinkamai).

## Tyrimo objektas ir metodika

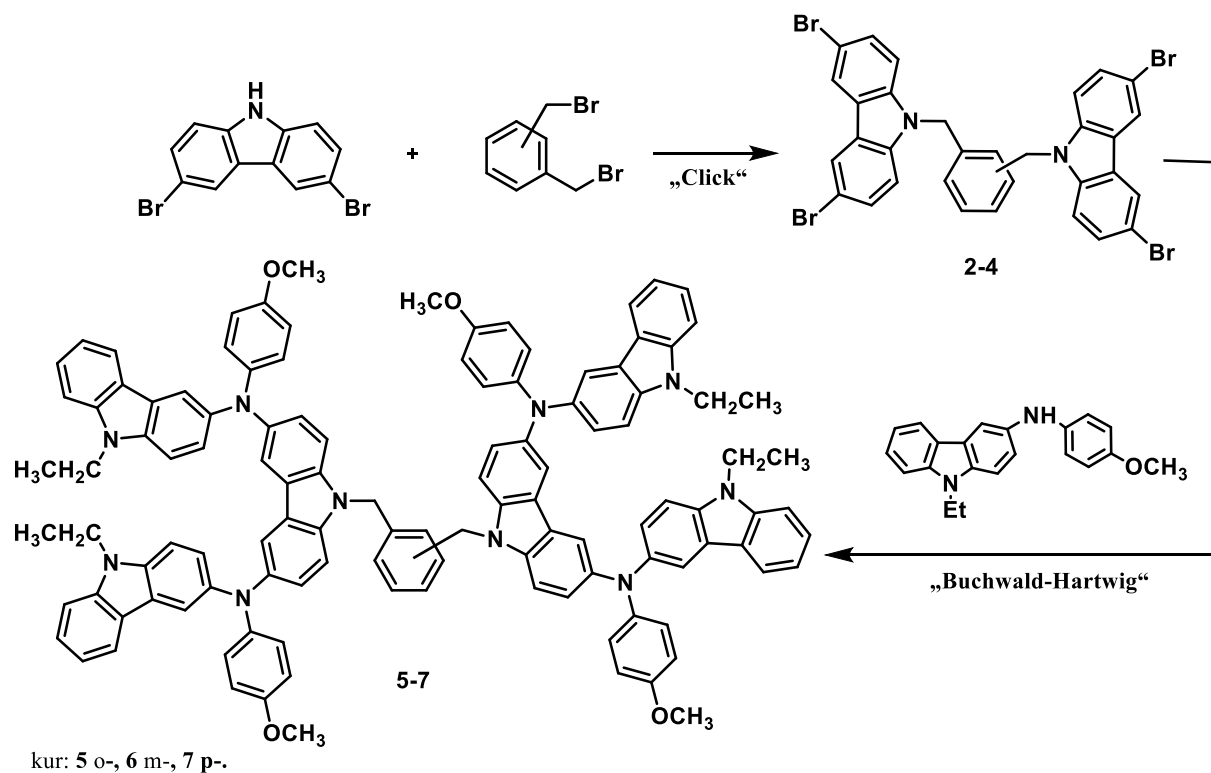
Organinių puslaidininkinių krūvio pernašą ir optines savybes nulemia delokalizuota  $\pi$  elektronų sistema. Šiame darbe siekiant praplėsti konjuguotų dvigubų jungčių sistemą molekulėje susintetinti nauji V-886 analogai **5-7**, kuriuose vienas bis(4-metoksi)fenilamino fragmentas pakeistas N-etilkarbazolilo chromoforu.



**1 pav.** Tarpinio junginio **1** sintezė.

Naujų tikslių junginių gavimui panaudota V886 sintezės schema. Pirmosios Buchward- Hartwig reakcijos metu 3-amino-9-etilkarbazolą veikiant 4-bromanizolu išskirtas aminas su 4-metoksifenilo ir 9-etilkarbazol-3-ilo radikalais **1**. „Click“ reakcijos metu o-, m-, p-bromometilbenzeno dariniams reaguojant su 3,6- dibromokarbazolu kambario temperatūroje, gauti tarpiniai junginiai **2-4**, kurie po kristalų perplovimo ir išdžiovinimo naudoti kitame sintezės etape.

Tiksliniai junginiai V886 analogai **5-7** gauti Buchwald- Hartwig reakcijoje, naudojant minėtus tarpinius o-, m-, p-beneno darinius su 3,6-dibromokarbazolilo chromoforais **2-4** ir amina **1**. Susintetintos naujos molekulės grynintos chromatografiškai, o gautos išeigos (72-76%) panašios į V886 serijos junginių išeigas.



2 pav. Naujų junginių **5-7** sintezės schema

Visų junginių struktūra patvirtinta spektrinės bei elementinės analizės metodais.

### Rezultatai ir jų aptarimas

Medžiagų tinkamumą perovskitiniams saulės elementams lemia jų optinės, terminės ir elektrinės savybės.

1 lentelė. Junginių terminės savybės

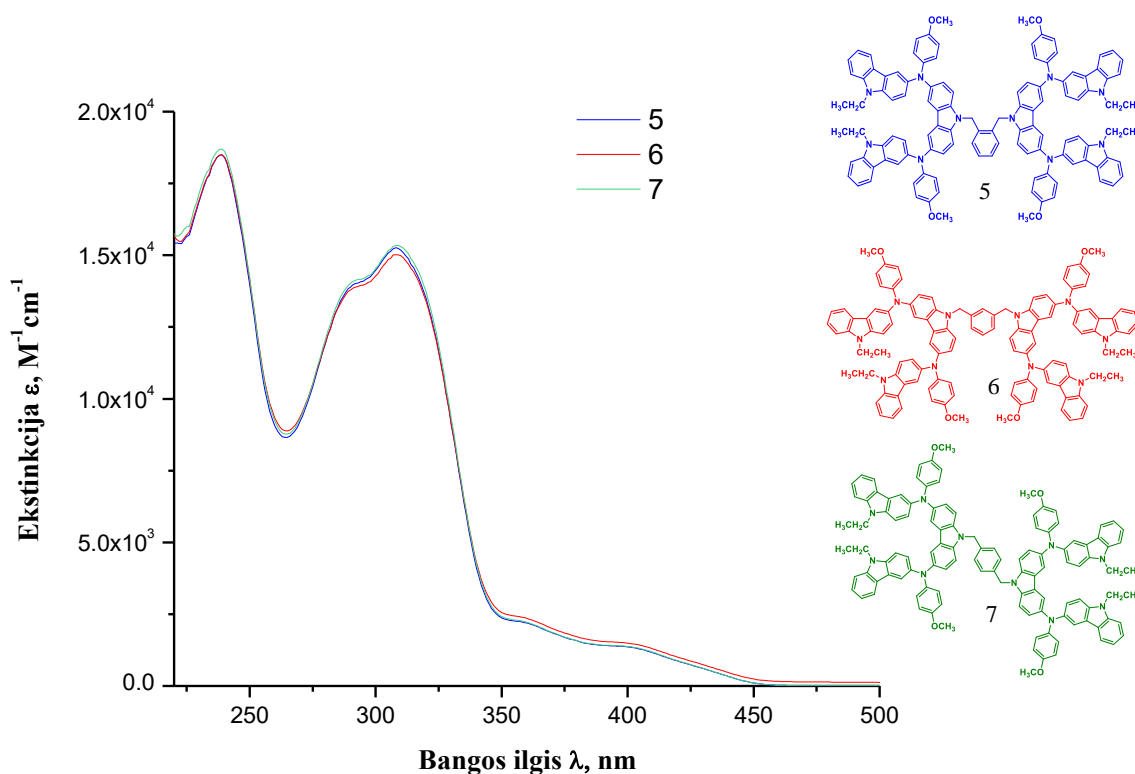
	T <sub>m</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>dec</sub> [°C]
SpiroOMeTAD	245	125	417
<b>5</b> (orto-)	-	179	432
<b>6</b> (meta-)	-	178	436
<b>7</b> (para-)	-	188	441
V886 (orto-) [3]	-	141	389
V885 (meta-)	-	139	393
V911 (para-)	-	139	410

Junginių atsparumas aukštomis temperatūroms bei morfologinė struktūra nustatoma terminės gravimetrinės analizės (TGA) ir diferencinės skanuojamosios kalorimetrijos (DSC) metodais. TGA<sup>1</sup> analizės metu nustatyta, jog visi susintetinti junginiai yra termiškai stabilūs. Mažiausia temperatūra, kurioje junginys netenka 5% procentų savo masės yra 432°C (5), aukščiausia 7 junginio – 441°C. Visų, orto, meta ir para padėtyse pakaitus turinčių, junginių stabilumas yra beveik vienodas. Susintetintus junginius 5-7 palyginus su V886 junginių serija bei su SpiroOMeTAD, matoma, jog naujų analogų, turinčių N-etilkarbazolilo fragmentų molekulėje, destrukcijos temperatūra yra aukštesnė, t.y. jie pasižymi geresniu terminiu stabilumu, kuris yra svarbus jų panaudojimui fotovoltinių prietaisų gamyboje.

Junginių morfologinei struktūrai identifikuoti naudojama diferencinė skanuojamoji kalorimetrija. DSC<sup>2</sup> duomenys rodo, jog susintetinti junginiai turi stabilią amorfinę būseną, nėra pastebima endoterminių lydimosi smailių nei viename iš kaitinimo ciklų (1 lentelė).

Apibendrinus terminių savybių analizę pastebima, jog naujai susintetinti junginiai yra amorfiniai, nelinkę kristalintis, turintys aukštesnę stiklėjimo temperatūrą bei pasižymintys didesniu terminiu stabilumu nei V886 junginių serija ir SpiroOMeTAD.

Skyles transportuojančias medžiagas taip pat apibūdina optinės savybės, viena kurių yra jų geba absorbuoti elektromagnetinę spinduliuotę. Iš UV/RŠ sugerties spektrų duomenų galima spręsti apie junginio konjuguotos sistemos dydį, koreliuojantį su organinių puslaidininkų krūvininkų transporto savybėmis.



3 pav. Junginių 5-7 UV/RŠ spinduliuotės sugerties spektrai (THF,  $c = 10^{-4}$  mol/l,  $d_1 = 1$  mm).

<sup>1</sup> TGA tyrimai atlikti Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, Polimerų chemijos ir technologijos katedroje (J. Simokaitienė).

<sup>2</sup> DSC matavimai atlikti UAB „Ivitra“ (L. Pečiulytė).

Analizuojant naujų V886 analogų **5-7** absorbcijos spektrus pastebima, kad pakaitų vieta benzeno žiede esminės įtakos junginių konjuguotos sistemos dydžiui neturi. Visų trijų susintetintų organinių puslaidininkių sugerties maksimumai sutampa ir yra ties 309 nm.

**2 lentelė.** Junginių elektrinių savybių palyginimas

	$I_p$ , [eV]	$\mu_o$ [ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]
SpiroOMeTAD	5	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
5 (orto-)	5,03	-	$2 \cdot 10^{-4}$
6 (meta-)	4,83	-	.*
7 (para-)	4,91	-	.*
V886 (orto-) [3]	5,04	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$
V885 (meta-)	5,06	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$
V911 (para-)	5,07	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$

\*Iaukiama rezultatų

Darbo metu susintetintų naujų V886 analogų **5-7** jonizacijos potencialų  $I_p^3$  vertės (**5** 5,03 eV, **6** 4,83 eV **7** 4,91 eV) yra palankios jų kaip teigiamus krūvininkus pernešančių organinių puslaidininkių panaudojimui saulės elementuose. Kita svarbi elektrinė savybė, charakterizuojanti junginius, yra krūvininkų dreifinis judris. Rezultatai ir palyginimas su kitomis skyles transportuojančiomis medžiagomis pateikti lentelėje. Iš gautų duomenų galima teigti, jog junginiai **5-7** yra tinkami pernešti teigiamus krūvininkus.

## Išvados

1. Gauti junginiai **5-7** turi aukštesnę stiklėjimo temperatūrą, nei SpiroOMeTAD bei V886 analogai.
2. Susintetinti nauji V886 analogai yra termiškai stabilūs iki 432-441°C.
3. Iš **5-7** UV/RŠ sugerties spektrų matoma, jog chromoforų padėtis benzeno žiede neturi įtakos konjuguotų  $\pi$  jungčių sistemos dydžiui.
4. Gautos  $I_p$  ir krūvininkų dreifinio judrio vertės yra palankios junginių **5-7**, kaip skyles pernešančių medžiagų, panaudojimui.

## Literatūra

1. Renewables 2018 global status report, REN21, <http://www.ren21.net>
2. Tracy H. Schloemer, Timothy S. Gehan, Jeffrey A. Christians, Deborah G. Mitchell, Alex Dixon, Zhen Li, Kai Zhu, Joseph J. Berry, Joseph M. Luther, and Alan Sellinger, Thermally Stable Perovskite Solar Cells by Systematic Molecular Design of the Hole-Transport Layer ACS Energy Lett, 2019, 4, 2, 473-482
3. A. Magomedov, S. Paek, P. Gratia, E. Kasparavicius, M. Daskeviciene, E. Kamarauskas, A. Gruodis, V. Jankauskas, K. Kantminiene, K. Taek Cho, K. Rakstys, T. Malinauskas, V. Getautis, M. Khaja Nazeeruddin, Diphenylamine-Substituted Carbazole-Based Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells: Influence of Isomeric Derivatives, Adv. Funct. Mater. 2018, 28, 1704351

<sup>3</sup> Jonizacijos potencialo ir krūvininkų dreifinio judrio matavimai atlikti Vilniaus universiteto, Fizikos fakulteto, Cheminės fizikos institute (E. Kamarauskas ir V. Jankauskas)

# SYNTHESIS OF AMINO ACID DERIVATIVES CONTAINING 2-AMINOTHIAZOLE STRUCTURAL UNIT

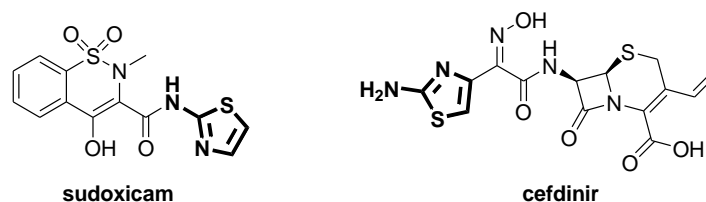
Karolina Dzedulionytė<sup>1</sup>, Aistė Kveselytė<sup>1,2</sup>, Vida Buinauskaitė<sup>1</sup>, Algirdas Šačkus<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Organic Chemistry, Kaunas University of Technology, 19 Radvilėnų pl., LT-50254, Kaunas

<sup>2</sup> Institute of Synthetic Chemistry, Kaunas University of Technology, 59 K. Baršausko St., LT-51423, Kaunas  
[karolina.dzedulionyte@ktu.lt](mailto:karolina.dzedulionyte@ktu.lt), [vida.buinauskaite@ktu.lt](mailto:vida.buinauskaite@ktu.lt)

## Introduction

The monoazo heterocyclic compounds containing sulphur or nitrogen atoms are widely used as building blocks in chemistry, where they are known as biologically active compounds with a broad range of activity. As a typical heterocyclic amine, 2-aminothiazole is the starting point for the synthesis of many compounds, including biocides, fungicides, pigments and chemical reaction accelerators as well as intermediates in the synthesis of antibiotics [1]. Aminothiazoles have been broadly used in drug discovery research due to its biological properties. Commercial drugs, such as sudoxicam or cefdinir, contain an aminothiazole fragment in their structures (*Scheme 1*) [2].



**Scheme 1.** Examples of aminothiazoles as commercial drugs.

Over the past decade, peptide drug discovery has experienced a revival of interest because of the recent technological breakthrough. New analytical methods, which greatly surpass in sensitivity and resolution, facilitate the discovery and identification of a wealth of novel peptides with pharmaceutical potential. Furthermore, present combinatorial chemistry provides the means to modify peptides and their building blocks to create completely artificial variants and alternatives for development of novel pharmaceuticals. Peptides can be an excellent complement or even preferable alternative to small molecules and biological therapeutics [3].

Molecular systems containing thiazole ring fragments form an important class of natural and synthetic compounds because of their physicochemical properties. A number of thiazoles having different substituents exhibit a wide range of biological activities. Especially aminothiazole moieties are useful structural units in pharmaceutical chemistry as they have been reported to possess antitumor [4], anti-HIV [5], antitubercular [6], antiviral [7], antiprion [8], antibacterial [9], antifungal [10], anti-allergic [1], antioxidative [11] and analgesic [12] activities. Also these compounds act as ligands of estrogen receptors and represent a novel class of adenosine receptor antagonists [13]. Aminothiazoles belong to the class of important heterocyclic compounds; due to its potent and significant biological activities synthesis of thiazole-ring containing amino acids was implemented in the represented work.

Based on the literature review that has been carried out it is possible to conclude that amino acids containing aminothiazole core are not widely synthesized and investigated. It is a new and potentially relevant field not only for biological but also for synthetic approach. *The aim of this work* was to synthesize a chemical library of novel building blocks for peptides containing 2-aminothiazole structural unit.

## Investigation object and methods

The main object of investigation was novel functionalized amino acid derivatives as building blocks for peptides. It was necessary to identify suitable reaction steps and optimize reaction conditions for efficient construction of

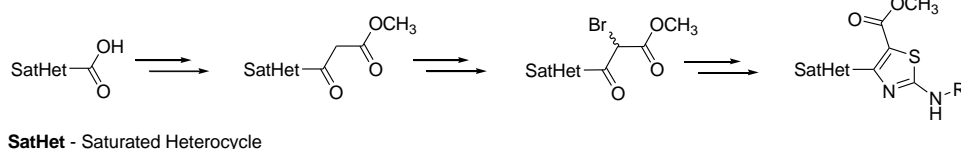
desirable compounds. During this work 2-aminothiazole structural unit containing amino acids were synthesized starting from commercially available *N*-Boc protected carboxylic acids.

Synthesized compounds were purified by column chromatography using high purity silica gel and specific polarity solvent systems. Structures of obtained materials were elucidated and confirmed using liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS), high resolution mass spectrometry (HRMS), nuclear magnetic resonance (NMR) and FTIR spectroscopy analysis.

Mass spectra were recorded using *Shimadzu LCMS 2020 SQ LC* mass spectrometer. HRMS analysis was implemented on *micrOTOF-Q III Bruker* spectrometer in electrospray ionization mode. NMR spectra were recorded using *Bruker Avance III 400* instrument. IR spectra were registered on *Bruker Vertex 70v* spectrometer in thin film.

## Results and discussion

For synthesis of desirable amino acids it was decided to use small saturated heterocycles as starting building blocks. This kind of fragments were chosen due to several already well known examples like azetidine. Its derivatives are increasingly important heterocycles that are found in variety of natural products and pharmaceuticals. Another important example could be proline which is a proteinogenic amino acid and therefore it is used in many pharmaceutical as well as biotechnological applications. Piperidine is the part of naturally occurring alkaloids and it demands cause of interest due to its significant and wide range of promising biological activities like analgesic, anti-inflammatory, antioxidant, cytotoxic and other. All above mentioned derivatives show interest in biological activity and pharmaceutical use which leads to wider synthetic manipulations and further scientific research.



**Scheme 2.** Synthetic pathway for construction of desirable amino acids.

Commercially available *N*-Boc protected carboxylic acids were chemically transformed to  $\beta$ -ketoesters – versatile and effective multicoupling reagents. First of all starting compounds were treated with Meldrum's acid in the presence of DMAP and EDC in DCM; later methanolysis was performed to obtain  $\beta$ -ketoesters in relatively high yields. Synthesized  $\beta$ -ketoesters were used in halogenation reactions. Bromination reaction conditions were optimized in order to obtain as high yields of intermediate compounds as possible. Optimization was undertaken starting from classical conditions using NBS in refluxing  $\text{CCl}_4$ , where BPO was used as initiator. Afterwards reactions were performed using different solvents and in the absence of initiator.

Hantzsch synthetic approach was applied in order to prepare thiazole containing amino acid derivatives. Condensation of  $\alpha$ -halocarbonyl compounds with relevant thioureas has led to the formation of *N*-substituted 2-aminothiazoles.

## Conclusions

1. *N*-Boc protected carboxylic acids are convenient precursors for gram-scale synthesis of  $\beta$ -ketoesters in high yields.
2.  $\alpha$ -Bromination of  $\beta$ -ketoesters can be performed in the absence of initiator.
3.  $\alpha$ -Bromo- $\beta$ -ketoesters are suitable functionalized intermediates for the formation of 2-aminothiazole ring.

## References

1. M. E. Khalifa, "Recent Developments and Biological Activities of 2-Aminothiazole Derivatives," pp. 1–22, 2018.
2. S. Ramos-inza, C. Aydillo, C. Sanmartín, and D. Plano, "Thiazole Moiety: An Interesting Scaffold for Developing New Antitumoral Compounds," in *Heterocycles - Synthesis and Biological Activities*, IntechOpen,

- 2019.
3. A. Henninot, J. C. Collins, and J. M. Nuss, "The Current State of Peptide Drug Discovery: Back to the Future?," 2018.
  4. D. Das, P. Sikdar, and M. Bairagi, "Recent Developments of 2-aminothiazoles in Medicinal Chemistry," *Eur. J. Med. Chem.*, 2016.
  5. T. K. Venkatachalam, C. Mao, and F. M. Uckun, "Stereochemistry as a major determinant of the anti-HIV activity of chiral naphthyl thiourea," pp. 213–221, 2001.
  6. E. A. Kesicki *et al.*, "Synthesis and Evaluation of the 2- Aminothiazoles as Anti-Tubercular Agents," pp. 1–25, 2016.
  7. A. Décor *et al.*, "Design , synthesis and biological evaluation of novel aminothiazoles as antiviral compounds acting against human rhinovirus," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 23, no. 13, pp. 3841–3847, 2013.
  8. B. M. Silber *et al.*, "Pharmacokinetics and Metabolism of 2-Aminothiazoles with Antiprion Activity in Mice," pp. 932–950, 2013.
  9. B. Grybaitė, I. Jonuškienė, R. Vaickelionienė, and V. Mickevičius, "Synthesis , transformation and antibacterial activity of new N,N -disubstituted 2-aminothiazole derivatives," vol. 28, no. 1, pp. 64–73, 2017.
  10. J. A. Edwards, M. M. Kemski, and C. A. Rappleye, "Identification of an Aminothiazole with Antifungal Activity against Intracellular *Histoplasma capsulatum*," vol. 57, no. 9, pp. 4349–4359, 2013.
  11. S. De, S. Adhikari, J. Tilak-jain, V. P. Menon, and T. P. A. Devasagayam, "Chemico-Biological Interactions Antioxidant activity of an aminothiazole compound : Possible mechanisms," vol. 173, pp. 215–223, 2008.
  12. A. Zhang, W. Xiong, J. E. Hilbert, E. K. Devita, J. M. Bidlack, and J. L. Neumeyer, "2-Aminothiazole-Derived Opioids. Bioisosteric Replacement of Phenols," pp. 1886–1888, 2004.
  13. R. V Patil, "Synthesis of aminothiazoles : polymer-supported approaches," pp. 23765–23778, 2017.

# DEVELOPMENT OF IMMOBILIZATION DELIVERY SYSTEMS BASED ON RICE BRAN AND BERRY PRESS-CAKE COMBINATIONS FOR PRESERVATION OF ANTIMICROBIALS

Z. Gaizauskaite<sup>1</sup>, R. Vaitkeviciene<sup>1</sup>, D. Zadeike<sup>1</sup>, E. Bartkiene<sup>2</sup>, V. Lele<sup>2</sup>, G. Juodeikiene<sup>1</sup>, P. Viškelis<sup>3</sup>, J. Bernatoniene<sup>2</sup>, V. Jakstas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania

<sup>2</sup>Lithuanian University of Health Sciences, Kaunas, Lithuania

<sup>3</sup>Lithuanian University of Health Sciences, Kaunas, Lithuania

## Introduction

Nowadays, the growing interest of consumers' interest for functional foods and nutraceuticals, focusing especially on resistant carbohydrates and bioactive compounds, is highlighted. The example of these components are berry phenolics which are associated with a high antioxidant capacity and antimicrobial activity.

Nutritionally, the most prominent resistant carbohydrate is dietary fibre; however, there are numerous other sources of resistant carbohydrates such as oligosaccharides, resistant maltodextrins and resistant starch (RS) that occur naturally in small amounts (Englyst et al., 2007); or that have been developed as functional ingredients (Homayouni et al., 2013; Lin et al., 2011). In recent years, resistant starches, also proposed as a prebiotic (Mirzaei, et al., 2011), has continued to receive attention, especially on the fermentability properties and stimulation of bacterial growth and stability (Homayouni et al., 2008; Gustaw et al., 2011). By having attractive characteristics for the food industry, such as being from a natural source, it is considered as a valuable supplement in the formulation of various types of functional food (Homayouni et al., 2013). In this study the concept of the valorisation of brown rice milling by-products (RBP) with increased RS content in combination with lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea*) press cake (LPC) into nutraceuticals with immobilized EOs was evaluated.

## Materials and methods

### Materials

*Brown rice milling by-products* (RBP) were obtained from the mill (SC „Ustukių malūnas“, Pasvalys, Lithuania). The rice material was fractionated by a laboratory sieve shaker equipped with an electromagnetic drive (HAVER EML 200 Pure, Germany) into 3 fractions with pore diameters of 200; 350 and 500 μm to get rich in starch RBP fraction. The smallest fraction (<200 μm) composed of 12.6% crude protein, 68.98% total starch, and 2.51% crude lipid, was selected for further analysis.

*Berry press cake* lyophilised powder was obtained from the Biochemistry and Technology Laboratory of Institute of Horticulture LAAMC (Kaunas, Lithuania).

*Essential oils.* Natural mint (*Mentha piperita* L.) essential oil (SC Mita, Lithuania) and thyme (*Oleum Thymi*) essential oil (Aromatika, Ukraine) were purchased at local store. The thyme oil emulsion was prepared using modified starch (E1450).

### Methods

For the structuring of the immobilization systems combined at various RBP/LPC ratios (material/water ratio 1:3) an ultrasound (US) treatment (850 kHz, pulse; 90W) at low temperature conditions was applied. The optimal US treatment time was selected and structuring rate and texture of RBP-LPC in case to select the most stable system was analysed. The texture parameters (hardness, consistency, cohesiveness, viscosity index) of the obtained gels were

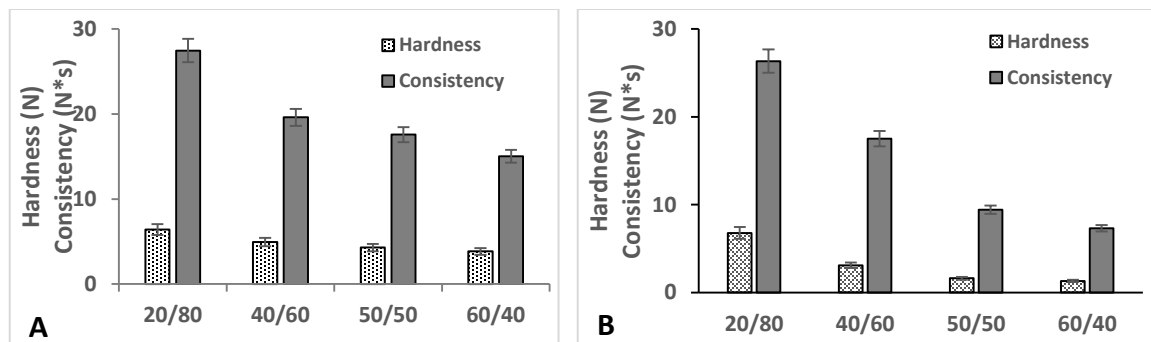
measured by texture analyser. An acoustic stand including special sensors was used for gel texture and gelation rate evaluation. The three acoustic measurements of each sample were performed with the millisecond (ms) accuracy at a time point gelling period of 300 sec using free-falling conus form module. Further measurements were performed after each of 2 h period during 6 h of gelling at room temperature. Acoustic stand measures the distance (mm) travelled by a free-falling body. The impact of RBP/LPC ratio on gel texture and stability of antioxidant activity (AA) during storage at different temperatures was evaluated.

The results were analysed using two-way analysis of variance (ANOVA), followed the Fisher's HSD test using statistical package SPSS software for Windows (ver. 25.0, IBM, USA). The data were recognized as statistically significant at  $p < 0.05$ .

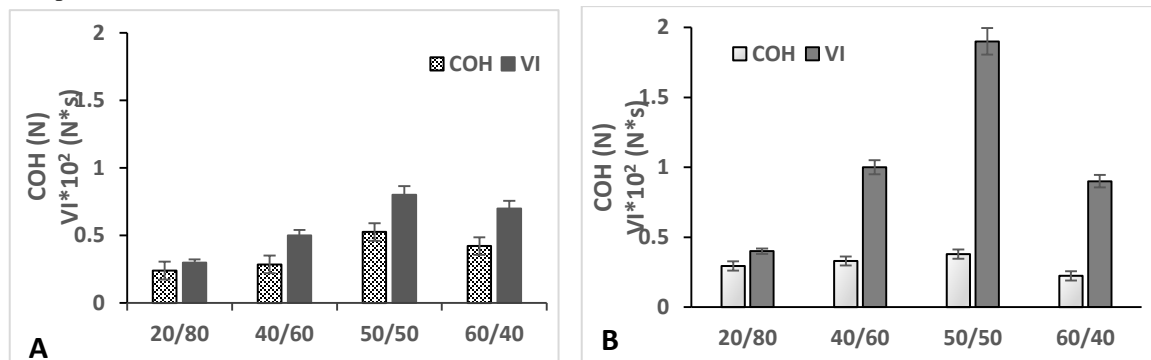
## Results and discussion

### Optimization of RBP-LPC quantitative ratio and ultrasonic (US) treatment conditions

The study showed that the quantitative RBP-LPC ratio had a significant influence on the texture parameters of the immobilization systems analyzed, depending on the pH of medium and US treatment conditions. It was found that by increasing the RBP contents the gel hardness and consistency values reduced (Fig. 2 a, b).



**Fig. 2.** Hardness and consistency of RBP-LPC model systems after 30 min (A) and 40 min (B) US treatment (medium pH 3.2 ).



**Fig. 3.** Cohesiveness(COH) and viscosity index (VI) of RBP-LPC model systems after 30 min (A) and 40 min (B) US treatment (medium pH 3.2 ).

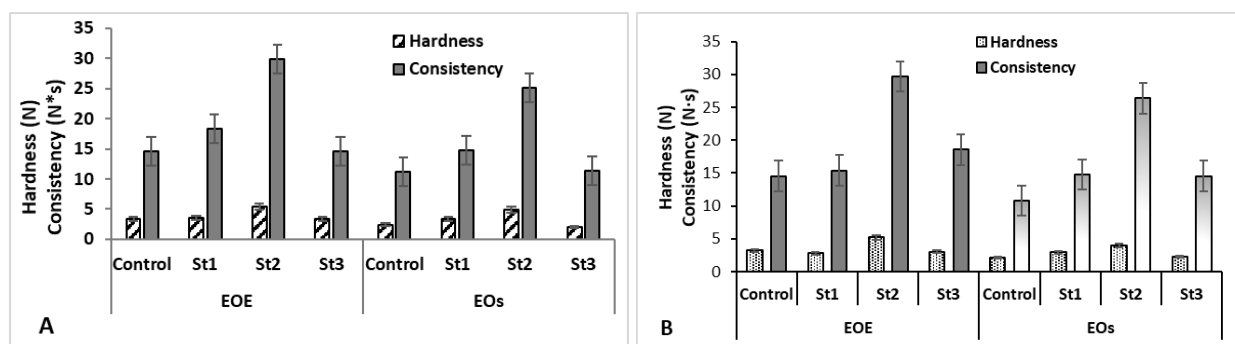
As the amount of RBP increases, the viscosity index (VI) values as well as cohesiveness of the resulting gels after sonication were increased. Longer duration of US treatment increased the viscosity of the gels with the RBP/LPC ratio  $< 1$  and reduced the values of this parameter in samples with RBP/LPC  $> 1$  (Fig. 2).

By ensuring the stability of RBP-LPC model systems (gels), which is assessed by hard-viscous texture, also, in case to include large amounts of AVK as possible, the US treatment period of 30 min and the gels with RBP/LPC ratio of 40/60 seems to be most suitable for the immobilization of bioactive components.

### The effect of different stabilizers and EOs on gelling rate of RBP-LPC model systems

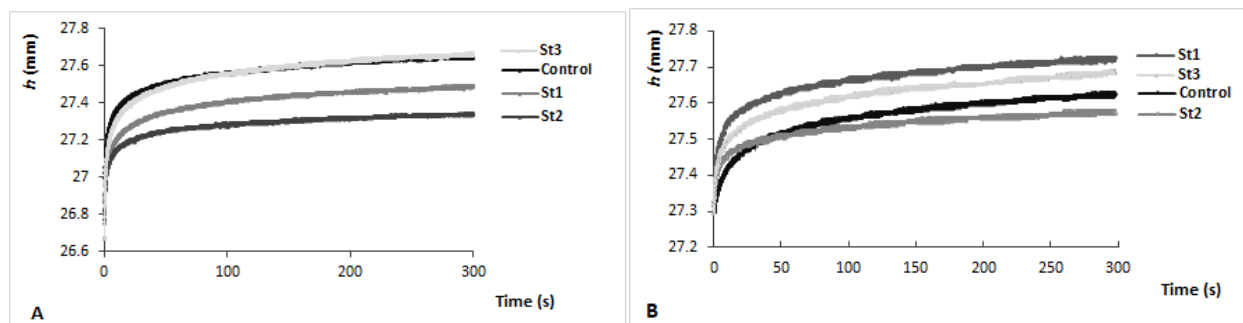
According to the gel texture optimisation results, two model systems M1 (RBP/LPC ratio < 1) and M2 (RBP/LPC ratio > 1) were selected for further experiment. For the immobilization the thyme essential oil emulsion, stabilized in modified starch, and mix of pure mint and thyme essential oils, were used in contents selected based on previous studies. In order to increase the stability of gel texture and activity of bioactive components, three different gelling agents (St1, St2 and St3) were analysed.

It was found that the strongest texture of the gel was obtained by using St2 (hardness 4.45–5.2 N), depending on the ratio of the components (Fig. 4). The model systems with higher content of RBP had higher cohesiveness (COH) and were more viscous. There were the significant differences between the texture parameters of the gels prepared with EOE and pure EO. The use of EOE significantly influenced more stable consistency of the gels.

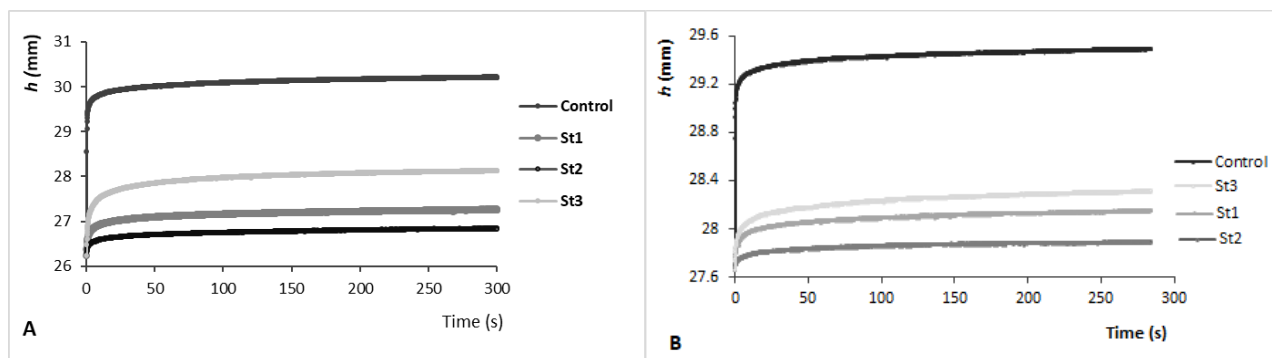


**Fig. 4.** The effect of gelling agents on hardness and consistency of M1 (A) and M2 (B) model systems. K – control sample without gelling agent. EOE – essential oil emulsion; EOs – essential oil.

Evaluating the effect of RBP/LPC ratio and different gelling agents on gel formation and gelling rate, gel samples were analysed using an acoustic viscosity meter immediately after mass treatment with US and after 2, 4 and 6 h of gelling at room temperature. It was found that LPC additive increased the gelling rate, while the RBP influenced the slower gelling (Fig. 5 and 6). The results showed the greatest changes of the parameter  $h$  of control samples during the measurement period of 150 s, and the smallest changes were fixed during 6 h gelling period regardless of the RBP/LPC ratio.

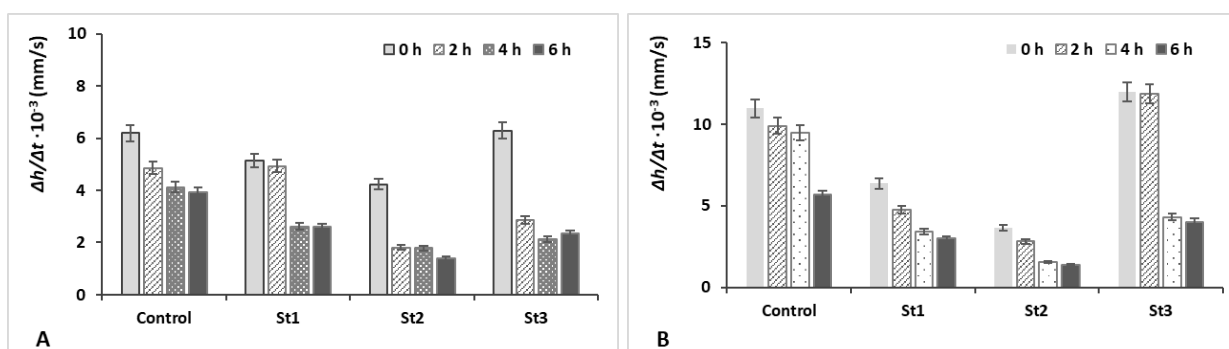


**Fig. 5.** The effect of different gelling agents on parameter  $h$  of M1 gels prepared with essential oil emulsion (EOE) at initial measurement point (A) and after 6 hours of gelling (B).

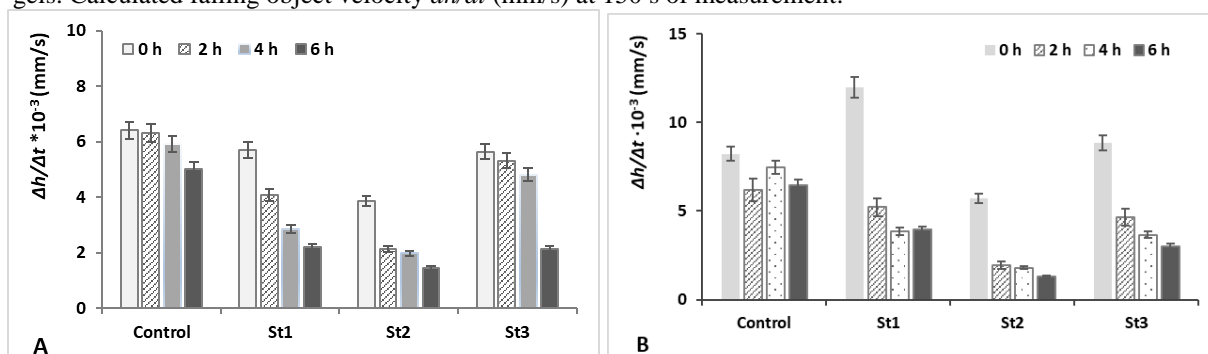


**Fig. 6.** The effect of different gelling agents on parameter  $h$  of M2 gels prepared with essential oil emulsion (EOE) at initial measurement point (A) and after 6 hours of gelling (B).

The study of gelation kinetics showed that during the 6 h period, the rate of gelation decreases on average from 42 to 67% in tested gels (Fig. 7). The fastest gel formation (average  $dh/dt = 2.35 \cdot 10^{-3}$  mm/s) was of gels with St2, slower gellation (3.4–8.0 mm/sec) showed the gels with St1 and St3; the  $dh/dt$  values significantly depended on RBP/LPC ratio and gelation time. Gelation rate of gels with stabilizers were on average by 34% (EOE) and 45% (EO), lower than that of control samples (Fig. 7 and 8). The longer the steady speed of the falling body, the slower the gelling process.



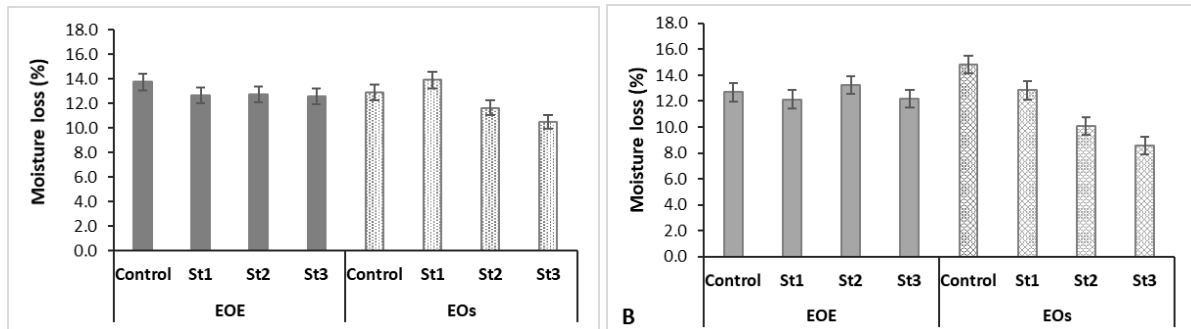
**Fig. 7.** The gelling rate of gels with EOE during 6 h period. Samples: a) 40/60 RBP-LPC gels, b) 50/50 RBP-LPC gels. Calculated falling object velocity  $dh/dt$  (mm/s) at 150 s of measurement.



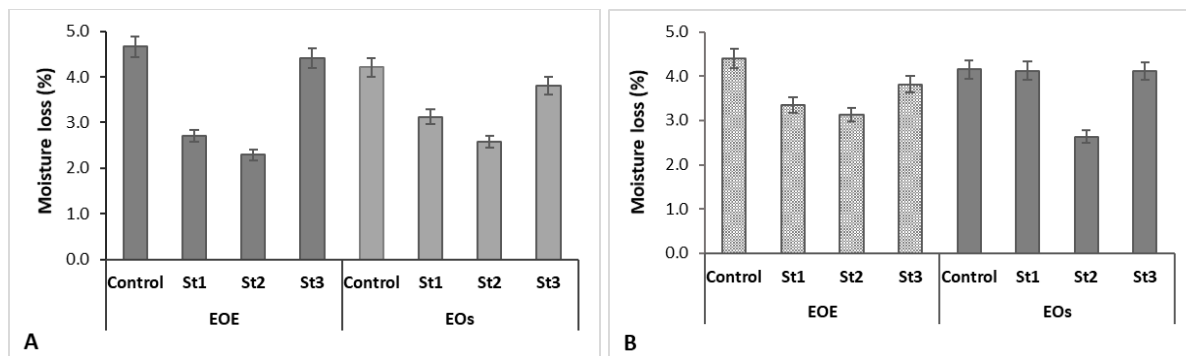
**Fig. 8.** The gelling rate of gels with pure EO during 6 h period. Samples: A – 40/60 RBP-LPC gels, B – 50/50 RBP-LPC gels. Calculated falling object velocity  $dh/dt$  (mm/s) at 150 s of measurement.

### The stability of immobilization system texture and antioxidant activity during storage

A significant influence on the moisture losses of the gels ( $p < 0.05$ ) had the storage temperature and the type of stabilizer. The highest moisture losses (4-5%) were fixed in control and samples with St3 at 18 °C (Fig. 9). Lower moisture losses were detected in with St1 prepared gels (2.5–4.5%) during storage at 4 °C. No significant influence of EOs additives on gel texture stability during storage was found.

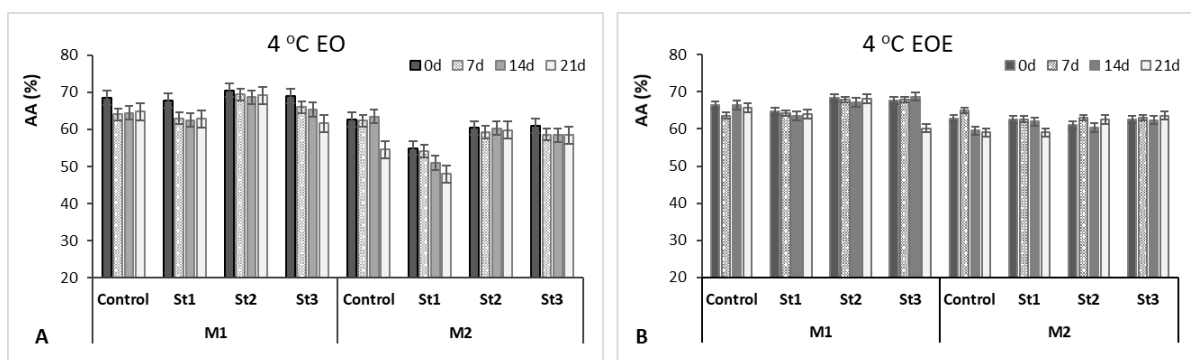


**Fig. 9.** The moisture losses in M2 (A) and M1 (B) gels during storage at 18 °C temperature.

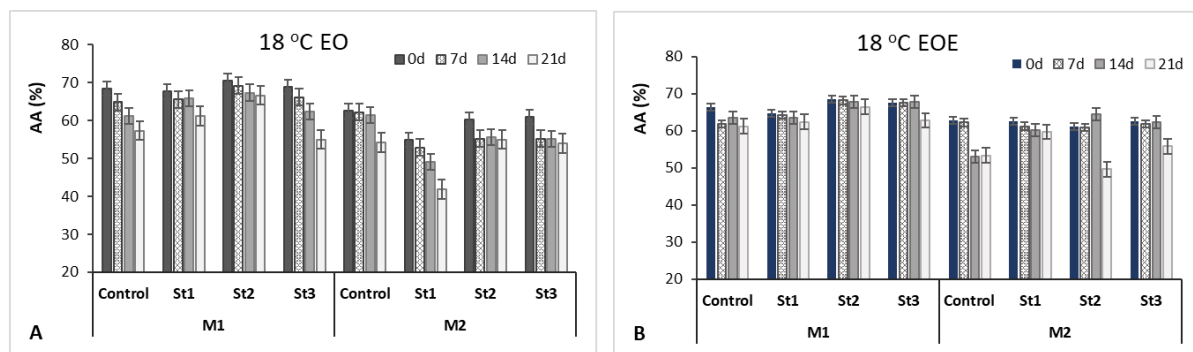


**Fig. 10.** The moisture losses in M2 (A) and M1 (B) gels during storage at 4 °C temperature.

The most important factors on antioxidant activity (AA) changes during storage were the RBP/LPC ratio and storage temperature (Fig. 11-12). With by 10 % higher content of LPC in the gels, the increase in AA was between 18–22% (Fig. 11). The use of appropriate amount of pure EO increased AA values by 6-10% compared to EOE gels.



**Fig. 11.** Changes in antioxidant activity (AA) of gels with pure EO (A) and EOE (B) during 21 days of storage at 4 °C temperature.



**Fig. 12.** Changes in antioxidant activity (AA) of gels with pure EO (A) and EOE (B) during 21 days of storage at 18 °C.

The AA during storage of the gels significantly depended on storage temperature and period and stabilizer used. Larger AA changes were detected when the gels were stored at 18 °C for 21 days (decrease of 14.6%) compared to the 4 °C (decrease of 8.7%). The most stable AA values after 21 days of storage at 4 °C and 18 °C remained in gels prepared with St2, the highest AA reduction (23% and 28%) observed in control samples and gels prepared with St1 (32% and 36%) (Fig. 12). The gels prepared with EOE maintained more stable antioxidant activity than that with EOs due to double protection of EOs - encapsulation in emulsion and immobilization.

### Conclusions

1. The ultrasound treatment for 30 min at 40 °C improved the texture of the gels reducing viscosity and increasing the hardness depending on the quantitative RBP/LPC ratio and pH.
2. The suitable texture for nutraceuticals showed the RBP-LPC with ratios 40/60 and the best stability was achieved when St2 gelling agent was used as a stabiliser.
3. The RPB additive increased the stability of RBP/LPC gels during storage. Changes in AA significantly depended on storage temperature, period and stabiliser used. After 21 days storage at 4 °C the most stable AA values remained in RBP/LPC gels with 40/60 prepared with EOE and St2.
4. The developed technology brings low temperature ultrasound processing for production of RS as a substrate for cell immobilization together with LPC into final product for applied usage.

### Acknowledgements

This research is funded by The EU Regional Development Fund in accordance with the programme “Research Projects Implemented by the World-class Researcher Groups” under Measure No. 01.2.2-LMT-K-718.

### References

1. K.N. Englyst, S. Liu, H.N. Englyst. Nutritional characterization and measurement of dietary carbohydrates. *European Journal of Clinical Nutrition*, **61**, 19–39 (2007).
2. A. Homayouni, A. Amini, A.K. Khodavirdi, A.M. Mortazavian, K. Esazadeh, S. Pourmoradian. Resistant starch in food industry: A changing outlook for consumer and producer. *Starch-Starke*, **65**, 1–13 (2013).
3. A. Homayouni, A. Azizi, M.R. Ehsani, M.S. Yarmand, S.H. Razavi. Effect of microencapsulation and resistant starch on the probiotic survival and sensory properties of symbiotic ice cream. *Food Chemistry*, **11(1)**, 50–55 (2008).

4. A. Lin, J. Gong, Q. Wang, S. Cui, H. Yu, B. Huang. *In vitro* assessment of the effects of dietary fibers on microbial fermentation and communities from large intestinal digesta of pigs. *Food Hydrocoloids*, **25**, 180–188 (2011)
5. H. Mirzaei, H. Pourjafar, A. Homayouni Rad. The effect of microencapsulation with calcium alginate and resistant starch on the *Lactobacillus acidophilus* (La5) survival rate in simulated gastrointestinal juice conditions. *Journal Veterinary Research*, **66**, 337–342 (2011).
6. W. Gustaw, M. Kordowska-Wiater, J. Koziol. The influence of selected prebiotics on the growth of lactic acid bacteria for bio-yogurt production. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, **10(4)**, 455-466 (2011).

# 4-[(3-HIDRAZINIL-3-OKSOPROPIL)AMINO]BENZENSULFONAMIDO KONDENSACIJOS REAKCIJOS SU ACIKLINIAIS/CIKLINIAIS MONOKETONAIŠ, GAUTŲ PRODUKTŲ ANTIOKSIDACINĖS IR ANTIBAKTERINĖS SAVYBĖS

Raimonda Gedvilaitė, vad. Kazimieras Anusevičius

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50270 Kaunas, Lietuva  
[raimonda.gedvilaite@ktu.edu](mailto:raimonda.gedvilaite@ktu.edu)

## Įvadas

Sulfanilamidai žinomi, kaip vaistiniai preparatai bakterinėms infekcijoms gydyti [1], taip pat neseniai pradėti taikyti chemoterapijoje [2]. Atlikti tyrimai [3] parodė, jog sulfanilamidai gali inhibuoti fermentus – anglies anhidrazę, cisteino proteazę, ciklooksigenazę, ŽIV proteazę. Nors sulfanilamido darinių pritaikomumas terapijoje yra žinomas, remiantis naujausiomis tendencijomis, sulfanilamidinių fragmentų turinčių junginių tematika vis dar aktuali biologiškai aktyvių molekulių paieškoje [4–7].

Dalis natūraliai aptinkamų junginių, sudėtyje turinčių β-aminorūgšties fragmentą, taip pat pasižymi biologiniu aktyvumu ir pritaikomumu praktikoje [8]. β-alanino fragmentą turintys junginiai plačiai tyrinėjami, dėl antibakterinio bei antioksidacinio poveikio [9]. Taip pat dėl β-alanino panašumo į neuromediatorius, junginiai sudėtyje turintys β-aminorūgšties fragmentą domina ir farmacininkus [10].

Kaip pradinės struktūros, biomolekulių sintezei naudojami rūgšties hidrazidai, kurie lengvai dalyvauja kondensacijos reakcijose su karbonilinais dariniais. Susidarę hidrazono tipo junginiai dėl savo biologinių savybių taikomi antibakterinių [11], fungicidinių [12], antivirusinių [13] preparatų sintezėje.

Šio projekto metu, atsižvelgiant į sulfanilamido, β-aminorūgšties fragmentą turinčių junginių biologinį aktyvumą, buvo susintetinti hidrazono tipo dariniai bei ištirtos jų antioksidacinės ir antibakterinės savybės.

## Tyrimo metodika

Reakcijų eiga ir produktų grynumas nustatytas plonasluoksnės chromatografijos būdu, naudojant *Merc Silica gel 60 F<sub>25</sub>* plokšteles. Elementinė analizė atlikta *Exeter Analytical CE-440 Elemental* aparatu, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C BMR spektrai užrašyti *Bruker Avance III* (<sup>1</sup>H 400 MHz, <sup>13</sup>C 101 MHz) spektrometru. Vidinis standartas – tetrametilsilanas (TMS), tirpiklis – DMSO-d<sub>6</sub>. Cheminiai poslinkiai δ skalėje išmatuoti milijoninėmis dalimis (m. d.). IR spektrai užrašyti *PERKIN ELMER Spectrum Bx FT – IR* aparatu, naudojant KBr tabletes. Lydymosi temperatūros nustatytos atviruose kapiliaruose.

Susintetintų junginių antioksidacinės savybės nustatytos pagal FRAP ir DPPH radikalo slopinimo metodus.

DPPH radikalo slopinimo aktyvumas buvo nustatytas sumaišius 3 ml DPPH (1 mM) ir 3 ml tiriamųjų junginių (1 mg/ml) tirpalus. Gauti mišiniai išmaišyti ir palikti stovėti tamsoje. Palyginamasis tirpalas ruoštas su 3 ml DPPH ir 3 ml DMSO. Po 20 min mėginiai skiesti santykiu 1:15 – palyginamasis tirpalas su etanoliumi, tiriamieji tirpalai su DMSO. Kaip standartinė medžiaga buvo panaudota askorbo rūgštis. Mėginių absorbcija išmatuota esant 517 nm bangos ilgiui, o DPPH slopinimas apskaičiuotas pagal žemiau pateiktą formulę, kur  $A_B$  – palyginamojo tirpalo šviesos sugertis, o  $A_A$  – tiriamojo tirpalo šviesos sugertis:

$$DPPH \text{ slopinimas, \%} = ((A_B - A_A) / A_B) \cdot 100$$

FRAP metodu nustatomas junginių gebėjimas redukuoti geležies ir 2,4,6-tripiridil-s-triazino [Fe(III)-(TPTZ)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> kompleksą į mėlynos spalvos [Fe(II)-(TPTZ)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> kompleksinį junginį. FRAP reagentas paruoštas su 25 ml acetatinio buferio (300 mM, pH=3,6), 2,5 ml TPTZ (10 mmol) ir 2,5 ml FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (20 mmol) tirpalo. Mėginiams paruošti 100

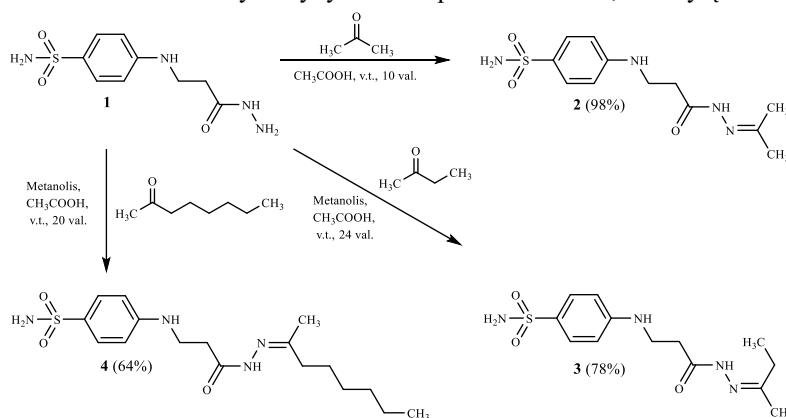
µl tiriamųjų tirpalų (1000 µg/ml konc.) sumaišyta su 3 ml FRAP reagento. Antioksidacinis aktyvumas nustatytas spektrofotometriškai, matuojant tirpalo šviesos absorbciją esant 593 nm bangos ilgiui. Matavimo rezultatams įvertinti paruošta kalibravimo kreivė: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (5, 10, 15, 20, 25 µmol/l). Kaip standartinė medžiaga buvo panaudota askorbo rūgštis. o tiriamųjų mėginių antioksidacinis aktyvumas apskaičiuotas, remiantis sudarytos kalibravimo kreivės tiesės lygtimi (µmol/l Fe(II)/l).

Šiame projekte susintetintų junginių antibakterinės savybės buvo ištirtos agar difuziniu metodu prieš gramteigiamą *B. subtilis* ir gramneigiamas *E. coli*, *R. radiobacter* bakterijas. Junginių antibakterinis aktyvumas nustatytas esat skirtingoms tiriamųjų DMSO tirpalų koncentracijoms (1000, 500, 250, 100, 50, 25 µg/ml). Tyrimui naudota *Luria-Bertani* (LB) terpė. Ant terpės *Petri* lėkštelėse užpilta 50 µl bakterijų suspensijos, uždėti sterilūs popieriniai diskeliai, kurie suvilgyti 25 µl tiriamųjų junginių tirpalais. Lėkštelės laikomos termostate, 37 °C temperatūroje, 24 val. Palyginimui, kaip standartas panaudotas – *streptocidas*.

## Rezultatai ir jų aptarimas

Šio projekto metu atliktos 4-[(3-hidrazinil-3-oksopropil)amino]benzensulfonamido (**1**) kondensacijos reakcijos su skirtingais monoketonais. Siekiant išsiaiškinti alifatinės grandinės, įtaką hidrazonų antibakterinėms ir antioksidacinėms savybėms, pirmiausia, buvo suplanuota junginių **2–4** sintezė (žr. 1–2 schemas). Buvo iškelta hipotezė, jog alifatinės grandinės fragmentas sustiprins hidrazonų nepolines savybes ir palengvins jų pernašą į bakterijų ląsteles.

Darbe [14] aprašyta 4-({3-okso-3-[2-(propan-2 iliden)hidrazinil]propil} amino)benzensulfonamido (**2**) sintezė ir pateikti žmogaus anglies anhidrazių slopinimo tyrimų rezultatai. Tačiau antioksidacinis ir antibakterinis aktyvumai ištirti nebuvo, todėl darinys **2** buvo susintetintas šiems biologiniams tyrimams atlikti. Hidrazonas **2** gautas vykdant hidrazido **1** ir acetono kondensacijos reakciją, mišinyje esant acto rūgšties katalizatoriui. Junginio **2** IR, <sup>1</sup>H ir <sup>13</sup>C BMR spektroskopijos, elementinės analizės duomenys ir lydymosi temperatūra atitinka, nurodytą literatūroje.



**1 schema.** Hidrazido **4** reakcijos su acikliniais monoketonais.

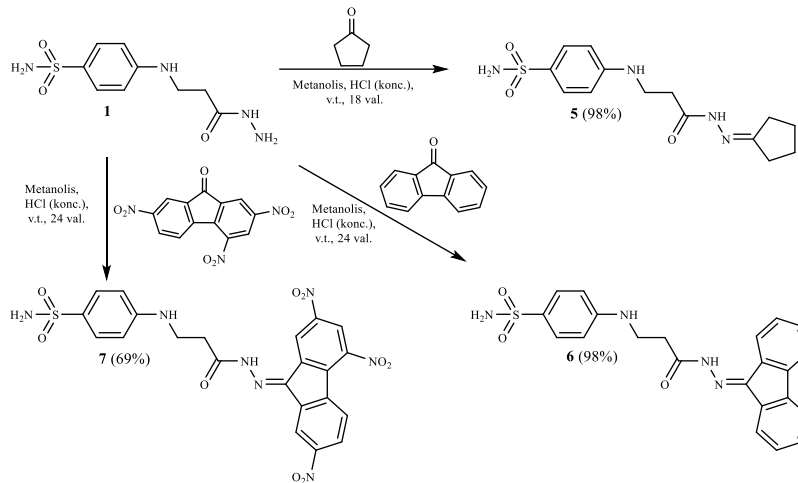
Hidrazidą **1** atitinkamai veikiant 2-butanonu ar 2-oktanonu metanolyje, mišinyje esant acto rūgšties katalizatoriui, gauti hidrazonai **3, 4** (žr. 1 schema).

Žinoma [15], jog hidrazonų tipo junginiai egzistuoja kaip izomerų mišiniai. Dėl struktūroje esančio azometininio (N=CH) fragmento galimas geometrinių izomerų – *E/Z* – susidarymas, o amidinio ryšio (CONH) vietoje, dėl suvaržyto molekulės sukimosi, gali susidaryti *cis/trans* konformeriai.

Struktūrų **3, 4** susidarymą <sup>1</sup>H BMR spektre įrodo smailės, aptiktos būdingoje alifatinėje srityje nuo 0,8 m. d. iki 2,27 m. d. bei smailių atsikartojimai būdingi hidrazonų izomerų mišiniams. Analizuojant, pvz., 4-({3-[2-(butan-2-iliden)hidrazinil]-3-oksopropil} amino)benzensulfonamido **3** <sup>1</sup>H BMR spektrą pastebėti keturi singletai ties 9,96, 10,03, 10,09 ir 10,18 m. d., priskirti CONH grupės protonui, o toks atsikartojimas įrodo hidrazonams būdingą izomerų mišinio susidarymą.

Žinoma, jog fluoreno fragmentą turintys junginiai yra svarbūs vaistinių preparatų sintezėje [16], o metilciklopentanonas yra antibiotiko – metilenomicino, veikiančio gramneigiamas ir gramteigiamas bakterijas,

struktūros pagrindas [17]. Atsižvelgus į tai, hidrazonų **5–7** sintezei buvo pasirinkti fluorenono, 2,4,7-trinitrofluoren-9-ono ir ciklopentanono cikliniai monoketonai (žr. 2 schemą).



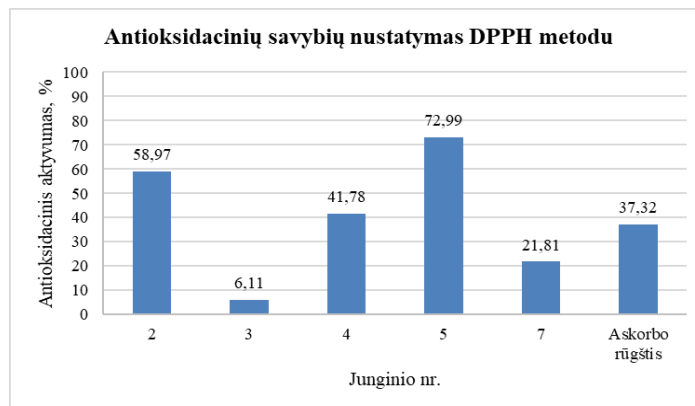
**2 schema.** Hidrazido **4** reakcijos su cikliniais monoketonais.

Struktūros **5** susidarymą įrodo  $^1\text{H}$  BMR spektro būdingoje alifatinėje srityje pastebėti signalai ties 1,59–1,80 m. d. ir ties 2,18–2,35 m. d., priskirti ciklopentilideno fragmente esantiems protonams. Būdingose aromatinėse  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR, spektrų dalyse stebėti atitinkami papildomi protonų ir anglies atomų signalai, įrodantys gautų junginių **6**, **7** susidarymą. Kaip ir kitų, šiame projekte, susintetintų hidrazonų, taip ir struktūrų **5–7**  $^1\text{H}$  BMR spektruose pastebėti smailių atsikartojimai. Pavyzdžiui darinio **5**  $^1\text{H}$  BMR spektre grupės CONH protonui priskirti hidrazonams būdingoje spektro srityje esantys singletai ties 9,87 ir 9,97 m. d., įrodantys izomerų *E/Z* mišinio susidarymą.

## Biologiniai tyrimai

### Antioksidacinių savybių nustatymas DPPH metodu

Šio projekto metu susintetintų hidrazonų **2–7** antioksidacinės savybės buvo įvertintos DPPH radikalų slopinimo metodu. Nustatyta, jog iš tirtųjų junginių **2–7** efektyviausiu antioksidaciniu aktyvumu pasižymėjo 4-[(3-(2-ciklopentilidenhidrazinil)-3-oksopropil)amino]benzensulfonamidas (**5**), gautas ciklopentanono ir rūgšties hidrazido **1** kondensacijos reakcijos metu. Iš aciklinius fragmentus turinčių hidrazonų **2–4** geriausiai DPPH radiklus slopino junginys **2**, molekulėje turintis propan-2-ilideno fragmentą (žr. 1 pav.).

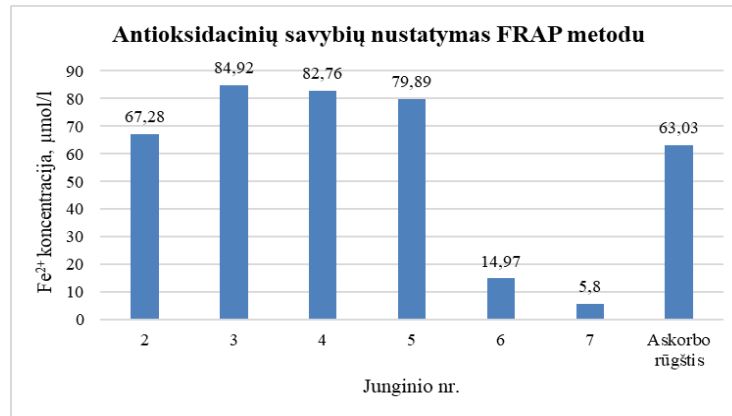


**1 pav.** Hidrazonų **2–7** antioksidacinių savybių nustatymo DPPH metodu rezultatai.

4-({3-okso-3-[2-(2,4,7-trinitro-9H-fluoren-9-iliden)hidrazinil]propil} amino)benzensulfonamidas (**7**) pasižymėjo silpnomis antioksidacinėmis savybėmis, o 4-[(3-{2-[(5-nitrofuran-2-il)metilen]hidrazinil}-3-oksopropil)amino]benzensulfonamidas (**6**) DPPH radikalų slopinimas nepastebėtas.

#### Antioksidacinių savybių nustatymas FRAP metodu

FRAP metodu, nustatyta, jog hidrazido **1** reakcijų su acikliniais monoketonais metu, susidarę junginiai **2–4** pasižymėjo didesniu antioksidaciniu poveikiu, nei reakcijų su cikliniais junginiais produktai **5–7**. Stipriausiomis antioksidacinėmis savybėmis pasižymėjo darinys **3**, struktūroje turintis butan-2-ilideno fragmentą, o apskaičiuota Fe<sup>2+</sup> koncentracija tiriamajame tirpale siekė 84,92 μmol/l, kai standartu naudotos askorbo rūgšties Fe<sup>2+</sup> koncentracija buvo 63,03 μmol/l. Panašiomis redukcinėmis savybėmis pasižymėjo ir junginiai **2, 4** (žr. 2 pav.).



**2 pav.** Hidrazonų **2–7** antioksidacinių savybių nustatymo FRAP metodu rezultatai.

Iš ciklinius fragmentus turinčių hidrazonų tik darinys **5**, struktūroje turintis 2-ciklopentilideno fragmentą, pasižymėjo efektyvesniu antioksidaciniu aktyvumu, o struktūrų **6, 7** su atitinkamais 9H-fluoren-9-ilideno, 2,4,7-trinitro-9H-fluoren-9-ilideno fragmentais antioksidacės savybės buvo silpnos (žr. 2 pav.).

#### Antibakterinių savybių nustatymas

Šiame darbe ištirtas hidrazonų **2–7** antibakterinis aktyvumas, prieš *E. coli*, *R. radiobacter*, *B. subtilis* rūšių bakterijas. Nustatyta, jog gautos struktūros **2–7** neslopina gramneigiamų *E. coli* bakterijų, o prieš *R. radiobacter* kultūrą veikia tik esant didžiausiai tirtai 1000 μg/ml koncentracijai. *R. radiobacter* rūšies bakterijų augimo visiškai neslopino tik junginys **5**, struktūroje turintis 2-ciklopentilideno fragmentą. (žr. 1 lentelę).

**1 lentelė.** Hidrazonų **2–7** antibakterinės savybės.

Junginio nr.	Minimali slopinamoji koncentracija, μg/ml.		
	<i>E. coli</i>	<i>R. radiobacter</i>	<i>B. subtilis</i>
<b>2</b>	+	1000	50
<b>3</b>	+	1000	50
<b>4</b>	+	1000	1000
<b>5</b>	+	+	1000
<b>6</b>	+	1000	50
<b>7</b>	+	1000	25
<b>Streptocidas</b>	50	1000	25

+, mikroorganizmai auga, slopinimo nėra.

Pastebėta, jog geriausiai junginiai **2–7** slopina *B. subtilis* bakterijų augimą. Efektyviausiu antibakteriniu poveikiu prieš gramteigiamą padermę pasižymėjo 2,4,7-trinitro-9H-fluoren-9-ilideno fragmentą struktūroje turintis darinys **7**, kuris veikė prieš *B. subtilis* mikroorganizmus esant mažiausiai tirtai 25 μg/ml koncentracijai, kaip ir palyginimui

naudotas komercinis antibiotikas. Hidrazonų **4**, **5** poveikis *B. subtilis* bakterijų augimui buvo silpnas, šie junginiai veikė prieš kultūrą esant tik 1000 µg/ml koncentracijai.

### Išvados

1. Ištirtos 4-[(3-hidrazinil-3-oksopropil)amino]benzensulfonamido kondensacijos reakcijos su cikliniais/acikliniais monoketonais, jų metu susidarę hidrazono tipo junginiai, kurie remiantis <sup>1</sup>H ir <sup>13</sup>C BMR spektrų duomenimis DMSO-d<sub>6</sub> tirpale egzistuoja kaip *E/Z* izomerų mišiniai.
2. Įvertintos junginių **2–7** antioksidacinės savybės:
  - 2.1 DPPH radikalų slopinimo metodu ištirta, jog efektyviausiu antioksidaciniu aktyvumu pasižymi hidrazonas **5**;
  - 2.2 FRAP metodu nustatyta, jog geriausiomis redukciniėmis savybėmis pasižymi darinys **3**.
3. Atlikti hidrazonų **2–7** antibakteriniai tyrimai, kurių metu nustatyta, kad:
  - 3.1 junginiai geriausiai slopino gramteigiamų *B. subtilis* bakterijų augimą, o prieš gramneigiamas *E. coli* ir *R. radiobacter* kultūras stebėtas silpnas poveikis;
  - 3.2 efektyviausiai *B. subtilis* bakterijas veikė hidrazonas **7**, taip pat geru antibakteriniu poveikiu pasižymėjo ir dariniai **2, 3, 6**.

### Literatūra

1. N. Elangovan, T. Kolochi and S. Sowrirajan, Biological studies on derivatives of sulfanilamide and sulfathiazole. International Journal of Current Research in Chemistry and Pharmaceutical Sciences, 3(9), 60–65 (2016).
2. Rehman, H & Qadir, A & Ali, Z & Nazir, S & Zahra, A & Shahzady, Tanzeela, Synthesis and characterization of novel sulfonamides derivatives and their antimicrobial, antioxidant and cytotoxicity evaluation. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, 31(3), 31491–498 (2017).
3. B. Schnyder, W. J. Pichler, Allergy to sulfonamides. The Journal of Allergy and Clinical Immunology, 131(1), 256–257 (2013).
4. S. Bua, S. M. Osman, S. Del Prete, C. Capasso, Z. Alotzman, A. Nocentini, C. T. Supuran, Click-tailed benzenesulfonamides as potent bacterial carbonic anhydrase inhibitors for targeting *Mycobacterium tuberculosis* and *Vibrio cholerae*. Bioorganic Chemistry, 86, 183–186 (2019).
5. Danish, Muhammad & Bibi, Ayesha & Gilani, Khola & Raza, Muhammad & Ashfaq, Muhammad & Arshad, Muhammad & Asiri, Abdullah M. & Ayub, Khurshid, Antiradical, antimicrobial and enzyme inhibition evaluation of sulfonamide derived esters; synthesis, X-Ray analysis and DFT studies. Journal of Molecular Structure, 1175, 379–388 (2019).
6. Fadda, Ahmed & M. El-badrawy, Afnan & Refat, Hala & Abdel-Latif, Ehab. Synthesis of some new 2-substituted-4-sulfamoylphenylazo-thiophene and/or thiazole derivatives as antibacterial agents. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 191(5), 778–785 (2016).
7. Maha Habash & Mohammad Yasin Mohammad & Manal Ayyash & Mutasem O. Taha. Synthesis and Antibacterial Activity of Some Novel N,N-Di-Oxalamide Derivatives. International Journal of Chemistry and Materials Research, 3(12), 165–175 (2015).
8. K. Anusevičius, I. Jonuškienė, V. Mickevičius, Synthesis and antimicrobial activity of N-(4-chlorophenyl)-alanine derivatives with an azole moiety, Monatshefte fuer Chemie/Chemical Monthly, 144(12), 1883–1891 (2013).
9. I. Parašotas, K. Anusevičius, R. Vaickelionienė, I. Jonuškienė, M. Stasevych, V. Zvarych, O. Komarovska-Porokhnyavets, V. Novikov, S. Belyakov and V. Mickevičius, Synthesis and evaluation of the antibacterial, antioxidant activities of novel functionalized thiazole and bis(thiazol-5-yl)methane derivatives. Arkivoc, 3, 240–256 (2018).
10. K. E. Tiedje, K. Stevens, S. Barnes, D. F. Weaver, β-Alanine as a small molecule neurotransmitter. Neurochemistry International, 57(3), 177–188 (2010).
11. Popiołek Ł., Biernasiuk A., Malm A., Synthesis and in vitro antimicrobial activity of nalidixic acid hydrazones. J. Het. Chem., 53, 1589–1594 (2016).
12. Casanova, B.B.; Muniz, M.N.; De Oliveira, T.; De Oliveira, L.F.; Machado, M.M.; Fuentesfria, A.M.; Gosmann, G.; Gnoatto, S.C.B., Synthesis and Biological Evaluation of Hydrazone Derivatives as Antifungal Agents. Molecules, 20, 9229–9241 (2015).
13. Şenkardeş S., Kaushik-Basu N., Durmaz İ., Manvar D., Basu A., Atalay R., Küçükgülzel ŞG., Synthesis of novel diflunisal hydrazide-hydrazones as anti-hepatitis C virus agents and hepatocellular carcinoma inhibitors. Eur J Med Chem., 108, 301–308 (2016).

14. K. Anusevičius, V. Mickevičius, G. Mikulskienė, Synthesis and structure of N-(4-bromophenyl)-N-carboxyethyl-β-alanine derivatives, *Chemija*, 21(2–4), 127–134 (2010).
15. K. Rutkauskas, A. Zubrienė, I. Tumosienė, K. Kantminienė, M. Kažemėkaitė, A. Smirnov, J. Kazokaitė, V. Morkūnaitė, E. Čapkauskaitė, E. Manakova, S. Gražulis, Z. J. Beresnevičius and D. Matulis, 4-Amino-substituted Benzenesulfonamides as Inhibitors of Human Carbonic Anhydrases. *Molecules*, 19, 17356-17380 (2014).
16. Thawra Ahmad , Farouk Kandil, and Chahid Moustapha. Synthesis, Characterization, Biological Evaluation and Antibacterial Activity of some Heterocyclic Fluorene Compounds Derived from Schiff Base. *International Journal of ChemTech Research*. 7, 2752-2762, (2014-2015).
17. Kennosuke Tonari and Keiichiro Sameshima, Antibacterial Activity of 3-Methylcyclopentanone Derivatives in Relation to Methylenomycins. *Journal of Japan Oil Chemists' Society*, 49, 583-590, (2000).

# FENOLINIŲ JUNGINIŲ KIEKIO IR ANTIBAKTERINIO AKTYVUMO ĮVERTINIMAS NOTRELINIŲ (*LAMIACEAE*) ŠEIMOS AUGALUOSE *IN VITRO* IR *IN VIVO*

Ernesta Gižaitė<sup>1</sup>, doc. dr. Ilona Jonuškienė<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Radvilėnų pl. 19, 50254 Kaunas  
[ernesta.gizaitė@ktu.edu](mailto:ernesta.gizaitė@ktu.edu)

## Įvadas

Augalai turi įvairius mažos molekulinės masės junginius, kurių dalis yra pirminiai metabolitai (dažni visiems organizmams), o likusieji yra antriniai metabolitai. Jų biosintezė priklauso nuo augalų grupės ir jie gali būti skirtingi [1]. Vaistiniai augalai turi apie 100 000 fitocheminių junginių, daugelis iš jų pasižymi antioksidaciniais, antibakteriniais poveikiais [2, 3]. Antriniam metabolitams priklauso – fenoliniai junginiai, kurie yra klasifikuojami į fenolines rūgštis (hidroksicinamono, hidroksibenzoinės rūgštis), flavonoidus, taninus, stilbenus ir lignanus [4]. Jie yra naudojami žmonių, dėl savo aromatinių savybių ir maistinės vertės, kaip vaistai, kvapiosios medžiagos, agrochemijos produktai, dažikliai, biopesticidai, maisto priedai [2, 3]. Tačiau yra susiduriama su kliūtimis, nes: a) naudingų junginių kiekiai augaluose yra nedideli, todėl vaistiniui preparatui pagaminti reikia didelio derliaus kiekio; b) ribotas antrinių metabolitų prieinamumas iš retų, nykstančių, sunkiai augančių rūšių; c) cheminė junginių sintezė yra sudėtinga dėl daugybės chiralinių centrų molekulėse, trukdančių junginių panaudojimui medicinoje ir pramonėje [2, 5, 6]. Dėl šių priežasčių pastaraisiais metais didelis dėmesys skiriamas strategijoms, kurių tikslas pagerinti antrinių metabolitų gamybą augaluose. Vienintelis tvarus būdas greitai užpildyti rinkos paklausą yra taikyti biotechnologijas – vaistinių augalų ląstelės, audiniai ir organų kultūras sutelkti ir regeneruoti *in vitro* sąlygomis. Siekiant, kad augalų kaliaus kultūros (antrinė meristemos masė susidaranti pažeistoje augalo vietoje) *in vitro* sukauptų antrinius metabolitus, naudojami augimo stimulatoriai ir elicitoriai [2, 7, 8], kurie turi įtakos bioaktyviųjų junginių biosintzei. Naudojant fitohormonus galima optimizuoti aktyviųjų junginių gamybą [9].

*Lamiaceae* šeimos augalai turi daugybę specifinių veislių, porūšių ir hibridų, jie skiriasi morfologinėmis savybėmis, agronominiais bruožais, fitocheminiais ir aromatiniais profiliais ir visi šie augalai gali būti dauginami, ir auginami [8, 10]. Šiame darbe atlikti tyrimai su *Lamiaceae* šeimos augalais: vaistine juozažole (*Hyssopus officinalis* L.), vaistiniu čiobreliu (*Thymus vulgaris* L.), prancūziška levanda (*Lavandula stoechas* L.) ir vaistine levanda (*Lavandula angustifolia* L.), suformuotos jų kaliaus kultūros [11].

Vaistinė juozažolė (*Hyssopus officinalis* L.) daugiametis augalas, turintis mėtų/šalavijo kvapą, auga 0,2 – 0,6 metrų aukščio, lapai žali, padengti plonais plaukais, kurie turi eterinių aliejų gamybos liaukas, žiedai – mėlyni, rožiniai, šviesiai violetiniai, žydi nuo liepos iki rugsėjo mėnesio [12, 13]. Dėl gaminamų eterinių aliejų juozažolė naudojama gydant gerklės skausmą, bronchitą, astmą, kitas kvėpavimo ligas, pasižymi tonizuojančiu poveikiu, gali būti gydomos nervų sistemos ligos, nerimo būsenos, isterija, depresija, gali slopinti žmogaus imunodeficitą virusą (ŽIV) [12]. Dažniausiai augale aptinkami junginiai: polifenoliai, rūgštys (chlorogeninė, *p*-hidroksibenzoinė, ferulo, siringistinė, vanilino, *p*-kumarino, rozmarino, kavos), flavonoidai (diosminas ir hesperidinas), polisacharidai (hisopinas), taninai, terpenai (pinokamparas, *izo*-pinokamparas ir  $\beta$ -pinenas bei pigmentai ir dermos [14]. Tyrimai parodė, kad *Hyssopus officinalis* L. eterinis aliejus pasižymi ir antibakteriniu poveikiu prieš *S. pyogenes*, *S. aureus*, *E. coli* [15].

Paprastasis čiobrelis (*Thymus vulgaris* L.) yra daugiametis augalas, žydintis šviesiai rožiniais žiedais, dauginamas sėklomis ir stiebagumbiais [16]. Šis augalas naudojamas maisto (švieži ir džiovinti lapai), kosmetikos ir farmacijos (žiedų ir lapų eteriniai aliejai), pramonės šakose [17]. Čiobreliai sukaupia tokias medžiagas, kaip monoterpenus, taninus, kavos rūgštį, chlorogeno rūgštį, oleino rūgštį, ursolio rūgštį, saponinus, timolį, karvakrolį, *p*-cimeną, *y*-terpineną, liuteoliną, apigeniną, apigenin-7-glikozidą, liuteolin-7-gliukozidą, liuteolin-7-digliukozidą ir kitus antioksidacinius ir antibakterinius savybėmis pasižyminčius junginius [8].

Levanda (*Lavandula* L.) - tai dekoratyvinis, aromatinis augalas, dažnai naudojamas maisto, parfumerijos, farmacijos pramonėje [18]. Augalas gamina eterinius aliejus, kurie susideda iš 60 skirtingų junginių, tokių kaip linaloolas, linalilo acetatas, 1,8-cineolas, burneolis, terpenas ir kamparas [11]. Eteriniai aliejai pasižymi antibakteriniu poveikiu prieš *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Bacillus cereus* [19], antioksidaciniu poveikiu (lemia fenoliniai junginiai), taip pat pasižymi raminančiu poveikiu, yra naudojami depresijos gydymui [11].

Darbo tikslas – nustatyti bendrą fenolinių junginių kiekį ir antibakterinį aktyvumą vaistinės juozažolės (*Hyssopus officinalis* L.), vaistinio čiobrelio (*Thymus vulgaris* L.), prancūziškos levandos (*Lavandula stoechas* L.) ir vaistinės levandos (*Lavandula angustifolia* L.) augaluose *in vitro*, *in vivo* ir suformuotose kaliaus kultūrose.

### Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimai atlikti Kauno technologijos universiteto, Cheminės technologijos fakulteto, Biotechnologijos laboratorijoje. Tirti augalai – vaistinė juozažolė (*Hyssopus officinalis* L.), vaistinis čiobrelis (*Thymus vulgaris* L.), prancūziška levanda (*Lavandula stoechas* L.) ir vaistinė levanda (*Lavandula angustifolia* L.).

Vaistinės juozažolės sėklos buvo sterilintos – 12 min 0,1 % gyvsidabrio chlorido tirpale, po to 3 kartus perplautos steriliu distiliuotu vandeniu. Vaistinio čiobrelio sėklos sterilintos laikant jas 90 s 70 % etanolio tirpale, 10 min 0,1 % gyvsidabrio chlorido tirpale ir tris kartus perplautos steriliu distiliuotu vandeniu. Levandos sėklos sterilintos 1 min 70 % etanolio tirpale, 10 min 0,1 % gyvsidabrio chlorido tirpale, 10 min 1,5 % natrio hipochlorido tirpale ir tris kartus perplautos steriliu vandeniu. Sėklų sodinimas ir kaliaus formavimas atliktas steriliomis sąlygomis laminare. Laminaras sterilizuojamas ultravioletiniais spinduliais ir 70 % etanoliumi. Sterilintos sėklos perkeltos į standartinę MS terpę [20], daigintos po liuminescencinėmis lempomis apšviestoje aplinkoje (fotoperiodas – 24 valandos), 20 – 23 °C temperatūroje. Dalis užaugusių ir sudžiovintų augalų naudoti fenolinių junginių kiekio nustatymui ir antibakterinio aktyvumo nustatymui, o likę augalai kaliaus kultūroms suformuoti. Kaliaus kultūros suformuotos iš skirtingų augalo dalių – šaknų, stiebų ir lapų MS terpėse su fitohormonais (6-benzilaminopurinu (BAP), 1-naftilacto rūgštimi (NAR), 2,4-dichlorfenoksiacto rūgštimi (2,4-D), 3-indolilbutano rūgštimi (IBR), 6-furfurilaminopurinu (kinetinu), 3-indolilacto rūgštimi (IAR)). Kaliaus kultūrose taip pat nustatyti fenolinių junginių kiekiai ir antibakterinis aktyvumas.

Bendras fenolinių junginių kiekis įvertintas naudojant Folino – Kiokalto reagentą, pagal šviesos sugerties nustatymą [21]. Antibakterinis aktyvumas nustatytas agar difuziniu metodu [22]. Aktyvumas tirtas prieš *Rhizobium radiobacter*, *Escherichia coli*, *Xanthomonas campestris* ir *Listeria monocytogenes* bakterijas. Inkubuota 36 ± 2 °C temperatūroje 24 valandas.

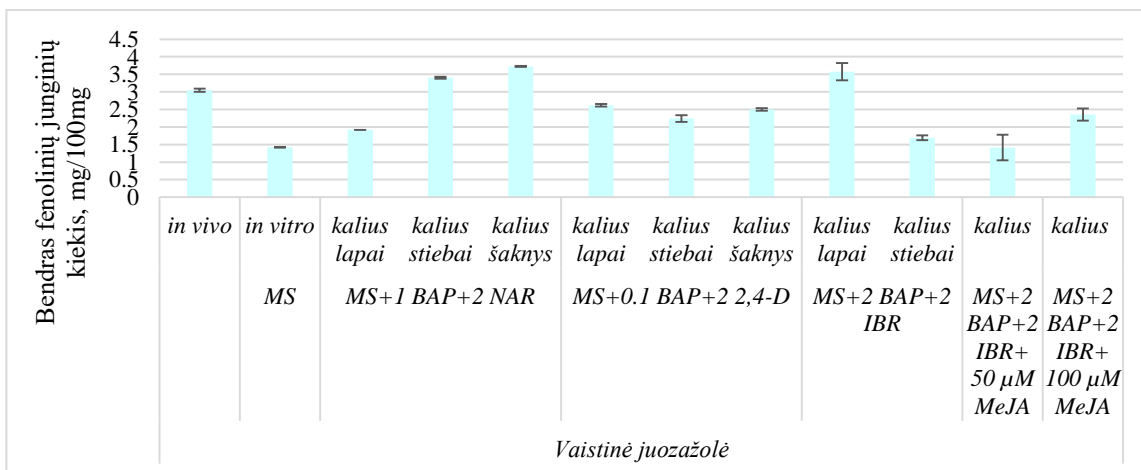
Rezultatai įvertinti statistiškai, pateiktos standartinės paklaidos.

### Rezultatai ir jų aptarimas

#### 1. Bendras fenolinių junginių kiekio įvertinimas

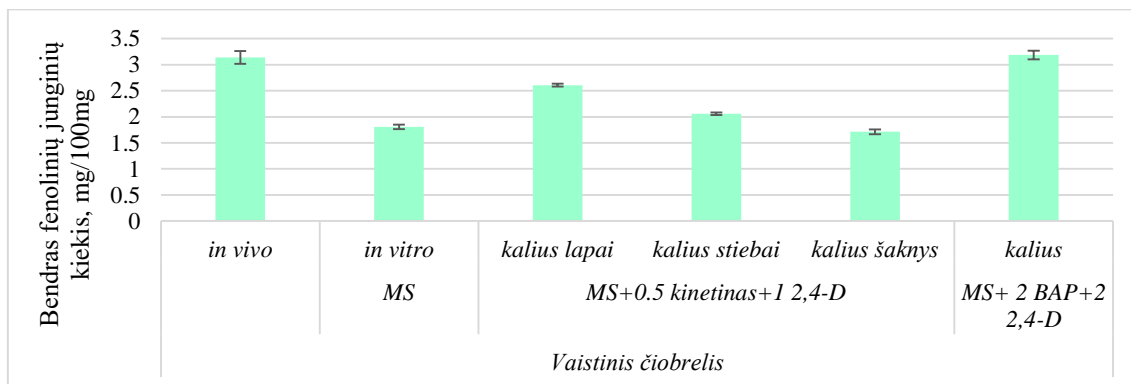
Fenolinių junginių kiekio įvertinimui naudoti vaistinės juozažolės (*Hyssopus officinalis* L.), vaistinio čiobrelio (*Thymus vulgaris* L.), prancūziškos levandos (*Lavandula stoechas* L.) ir vaistinės levandos (*Lavandula angustifolia* L.) augalai, užauginti *in vivo*, *in vitro* sąlygomis (MS terpėje) ir suformuotos kaliaus kultūros.

Didžiausias fenolinių junginių kiekis vaistinės juozažolės augaluose (žr. 1. pav.) nustatytas kaliaus kultūrose iš šaknų (3,73 ± 0,01 mg/100 mg), kai buvo naudoti 1 mg/l BAP ir 2 mg/l NAR, ir iš lapų (3,56 ± 0,25 mg/100 mg), kai buvo naudoti 2 mg/l BAP ir 2 mg/l IBR. Nustatytas didesnis kiekis nei *in vivo* augaluose (3,05 ± 0,05 mg/100 mg).



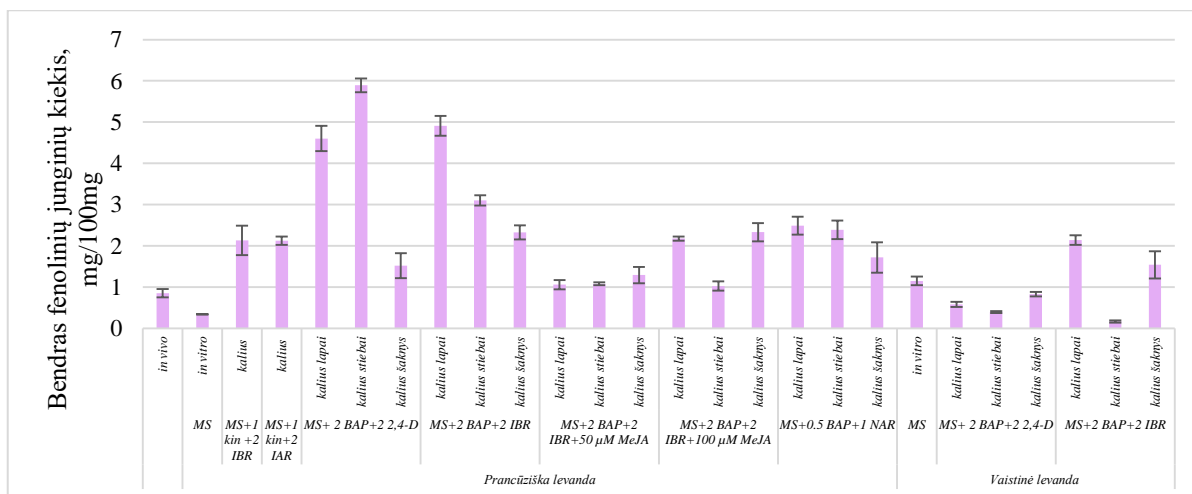
1 pav. Bendras fenolinių junginių kiekis vaistinės juozažolės (*Hyssopus officinalis* L.) augaluose *in vitro*, *in vivo* ir kaliaus kultūrose

Didžiausias fenolinių junginių kiekis vaistinio čiobrelio (žr. 2 pav.) augaluose nustatytas kaliaus kultūrose (3,18 ± 0,08 mg/100 mg), kai MS terpėse naudoti 2 mg/l BAP ir 2 mg/l 2,4-D, *in vivo* augaluose nustatytas panašus kiekis (3,14 ± 0,12 mg/100 mg).



**2 pav.** Bendras fenolinių junginių kiekis vaistinio čiobrelio (*Thymus vulgaris* L.) augaluose *in vitro*, *in vivo* ir kaliaus kultūrose

Didžiausias fenolinių junginių kiekis prancūziškos levandos augaluose nustatytas kaliaus kultūrose (žr. 3 pav.) iš stiebų (5,89 ± 0,17 mg/100 mg), kai naudoti 2 mg/l BAP ir 2 mg/l 2,4-D, taip pat didelį kiekį sukaupė kaliaus kultūros iš lapų (4,91 ± 0,24 mg/100 mg), kai buvo naudoti 2 mg/l BAP ir 2 mg/l IBR. Šie kiekiai yra didesni nei augalų auginimų *in vivo* (0,85 ± 0,1 mg/100 mg) sąlygomis. Vaistinės levandos kaliaus kultūros sukaupė mažesnę kiekį fenolinių junginių nei prancūziškos levandos, kiekiai svyruoja nuo 0,16 iki 2,14 mg/100 mg.

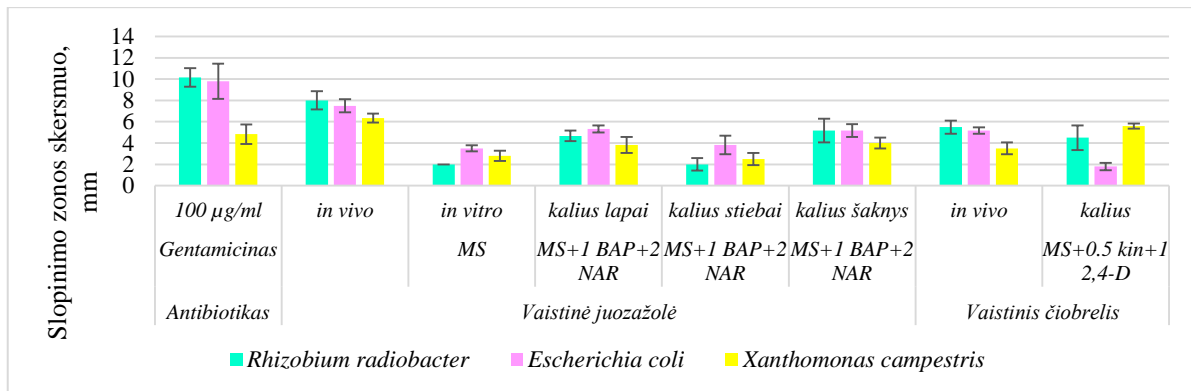


**3 pav.** Bendras fenolinių junginių kiekis prancūziškos levandos (*Lavandula stoechas* L.) augaluose *in vitro*, *in vivo* ir kaliaus kultūrose

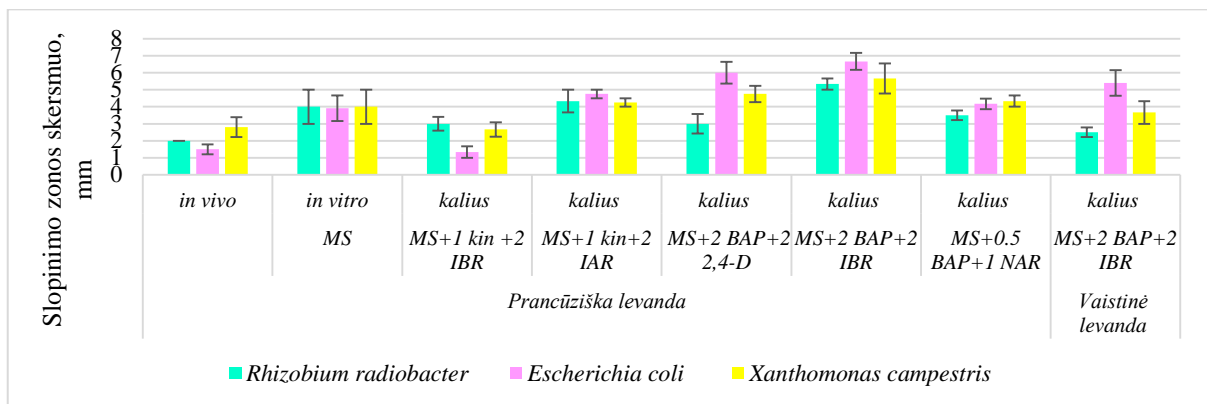
## 2. Antibakterinio aktyvumo įvertinimas prieš *Rhizobium radiobacter*, *Escherichia coli*, *Xanthomonas campestris*

Įvertintas gentamicino (100 µg/ml), vaistinės juozažolės (*Hyssopus officinalis* L.), vaistinio čiobrelio (*Thymus vulgaris* L.), prancūziškos levandos (*Lavandula stoechas* L.) ir vaistinės levandos (*Lavandula angustifolia* L.) augalų užaugintų *in vivo*, *in vitro* sąlygomis (MS terpėje) ir suformuotose kaliaus kultūrose antibakterinis aktyvumas prieš *Rhizobium radiobacter*, *Escherichia coli* ir *Xanthomonas campestris* bakterijas (žr. 4 pav. ir 5 pav.).

Nustatyta, kad didžiausiu antibakteriniu aktyvumu pasižymi vaistinės juozažolės augalai auginti *in vivo* sąlygomis (prieš *Rhizobium radiobacter* –  $8 \pm 0,86$  mm, *Escherichia coli* –  $7,5 \pm 0,62$  mm ir *Xanthomonas campestris* –  $6,3 \pm 0,3$  mm). Lyginant kaliaus kultūras didžiausią antibakterinį aktyvumą parodė prancūziškos levandos kaliaus kultūros suformuotos MS terpėje, naudojant 2 mg/l BAP ir 2 mg/l IBR (prieš *Rhizobium radiobacter* –  $5,3 \pm 0,33$  mm, *Escherichia coli* –  $6,67 \pm 0,49$  mm ir *Xanthomonas campestris* –  $5,67 \pm 0,88$  mm). Palyginimui, gentamicinas (100 µg/ml) prieš *Rhizobium radiobacter* –  $10,16 \pm 0,87$  mm, *Escherichia coli* –  $9,8 \pm 1,66$  mm ir *Xanthomonas campestris* –  $4,8 \pm 0,91$  mm.



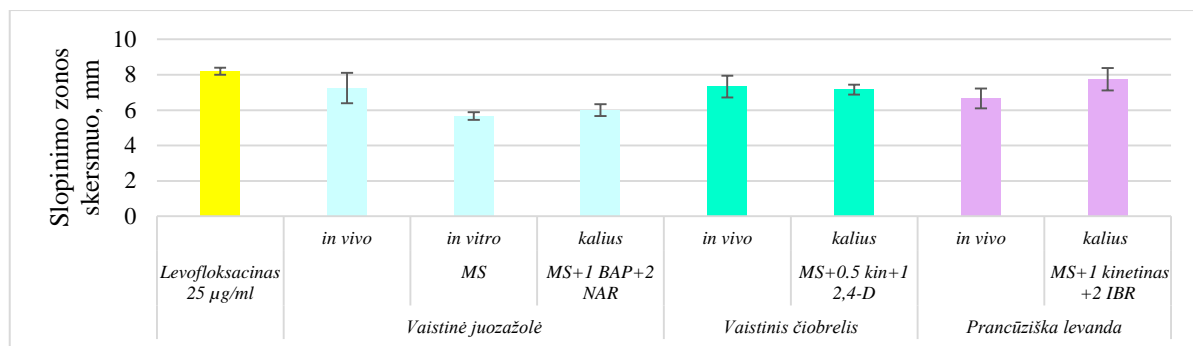
**4 pav.** Gentamicino (100 µg/ml), vaistinės juozažolės (*Hyssopus officinalis* L.) ir vaistinio čiobrelio (*Thymus vulgaris* L.), augalų, užaugintų *in vivo*, *in vitro* sąlygomis ir suformuotose kaliaus kultūrose antibakterinis aktyvumas prieš *Rhizobium radiobacter*, *Escherichia coli* ir *Xanthomonas campestris*, kai augalų ekstraktų koncentracija 0,1 g/ml



**5 pav.** Prancūziškos levandos (*Lavandula stoechas* L.) ir vaistinės levandos (*Lavandula angustifolia* L.) augalų, užaugintų *in vivo*, *in vitro* sąlygomis ir suformuotose kaliaus kultūrose antibakterinis aktyvumas prieš *Rhizobium radiobacter*, *Escherichia coli* ir *Xanthomonas campestris*, kai augalų ekstraktų koncentracija 0,1 g/ml

### 3. Antibakterinio aktyvumo įvertinimas prieš *Listeria monocytogenes*

Įvertintas levofloksacino (25 µg/ml), vaistinės juozažolės (*Hyssopus officinalis* L.), vaistinio čiobrelio (*Thymus vulgaris* L.) ir prancūziškos levandos (*Lavandula stoechas* L.) augalų, užaugintų *in vivo*, *in vitro* sąlygomis ir suformuotose kaliaus kultūrose, antibakterinis aktyvumas prieš *Listeria monocytogenes* (žr. 6 pav.). Didžiausią aktyvumą parodė prancūziškos levandos kaliaus kultūros ( $7,75 \pm 0,63$  mm) suformuotos, naudojant 1 mg/l kinetiną ir 2 mg/l IBR. Palyginimui, levofloksacinas (25 µg/ml) –  $8,2 \pm 0,2$  mm.



**6 pav.** Levofloksacino (25 µg/ml), vaistinės juozažolės (*Hyssopus officinalis* L.), vaistinio čiobrelio (*Thymus vulgaris* L.) ir prancūziškos levandos (*Lavandula stoechas* L.) augalų užaugintų *in vivo*, *in vitro* sąlygomis ir suformuotose kaliaus kultūrose antibakterinis aktyvumas prieš *Listeria monocytogenes*, kai augalų ekstraktų koncentracija 0,1 g/ml

## Išvados

- Didžiausias fenolinių junginių kiekis vaistinės juozažolės augaluose nustatytas iš šaknų suformuotose kaliaus kultūrose, augintose MS terpėje su 2 mg/l 1-naftilacto rūgštimi (NAR) ir 1 mg/l 6-benzilaminopurinu (BAP). Vaistinio čiobrelio augaluose didžiausias kiekis nustatytas kaliaus kultūrose, kai buvo naudoti 2 mg/l 6-benzilaminopurinas (BAP) ir 2 mg/l 2,4-dichlorfenoksiacto rūgštis (2,4-D). Prancūziškos levandos augaluose didžiausias kiekis nustatytas iš stiebų suformuotose kaliaus kultūrose, augintose MS terpėje su 2 mg/l 2,4-dichlorfenoksiacto rūgštimi (2,4-D) ir 2 mg/l 6-benzilaminopurinu (BAP).
- Didžiausią antibakterinį aktyvumą prieš *Rhizobium radiobacter*, *Escherichia coli* ir *Xanthomonas campestris* parodė vaistinė juozažolė užauginta *in vivo* sąlygomis.
- Didžiausią antibakterinį aktyvumą prieš *Listeria monocytogenes* parodė prancūziškos levandos ekstraktas, išgautas iš suformuotos kaliaus kultūros, naudojant 1 mg/l kinetiną ir 2 mg/l 3-indolilbutano rūgštį (IBR).

## Literatūra

- E. Pichersky, D. R. Gang, Genetics and biochemistry of secondary metabolites in plants: An evolutionary perspective. Trends in plant science, **5**, 10, 439–445 (2000).
- K. Jamwal, S. Bhattacharya, and S. Puri, Plant growth regulator mediated consequences of secondary metabolites in medicinal plants. Journal of applied research on medicinal and aromatic plants, **9**, 26-38, (2017).
- I. Paur, M. H. Carlsen, B. L. Halvorsen et al., Herbal medicine: biomolecular and clinical aspects. [CRC press/Taylor & Francis](https://www.crcpress.com/Books-and-Journals/CRC-Press/Taylor-&-Francis), 2nd edition, (2011).
- J. Dai, R. J. Mumper, Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. Molecules, **15**, 7313–7352, (2010).
- X. Y. Chen, Z. Xu. Artemisinin and plant secondary metabolism. Science bulletin. Science China press, **61**, 1, 1–2, (2016).
- A. Matkowski, Plant *in vitro* culture for the production of antioxidants — a review. Biotechnology advances, **26**, 6, 548–560 (2008).
- S. Bhatia, K. Sharma, R. Dahiya, T. Bera, Modern applications of plant biotechnology in pharmaceutical sciences. Elsevier Inc, (2015).
- H. Tamura, T. Takebayashi, H. Sugisawa, *Thymus vulgaris* L. (thyme): *In vitro* culture and the production of secondary metabolites. Medicinal and aromatic plants IV. Biotechnology in agriculture and forestry. Springer, **21**, 413-426, (1993).
- D. Mendoza, O. Cuaspuud et al., Effect of salicylic acid and methyl jasmonate in the production of phenolic compounds in plant cell suspension cultures of *Thevetia peruviana*. Biotechnology reports, **19**, 63 (2018).
- V. R. Affonso, H. R. Bizzo, C. L. S. Lage and A. Sato, Influence of growth regulators in biomass production and volatile profile of *in vitro* plantlets of *Thymus vulgaris* L. J. Agric. Food Chem, **57**, 6392–6395, (2009).
- F. Keykha, A. A. Khadem, A. Bagheri and M. Ameri. Optimization of Lavender (*Lavandula angustifolia*) callus culture. Plant tissue cult. & biotech, **24**, 279-285 (2014).
- Z. Nanova, Y. Slavova, D. Nenkova, I. Ivanova, Microclonal propagation of hyssop (*Hyssopus officinalis* L.). Bulgarian journal of agricultural science, **13**, 213–219, (2007).
- A. Judžientienė, Hyssop (*Hyssopus officinalis* L.) oils. Essential oils in food preservation, flavor and safety, 471–479, (2015).
- V. Pandey, R. S. Verma, A. Chauhan and R. Tiwari, Compositional variation in the leaf, flower and stem essential oils of Hyssop (*Hyssopus officinalis* L.) from Western-Himalaya. Journal of herbal medicine, **4**, 2, 89–95. (2014).

15. S. Kizil, N. Hasimi, V. Tolan, E. Kilinc, and H. Karatas, Chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of hyssop (*Hyssopus officinalis* L.) essential oil. **38**, 99-103, (2010).
16. M. Furmanowa, O. Olszowska, Micropropagation of thyme (*Thymus vulgaris* L.). *Biotechnology in agriculture and Forestry*, **19**, (1992).
17. S. M. Nabavi, A. Marchese, M. Izadi et al., Plants belonging to the genus thymus as antibacterial agents: from farm to pharmacy. *Food chemistry*, **173**, 339–347, (2015).
18. S. Gonçalves, A. Romano, *In vitro* culture of lavenders (*Lavandula* spp.) and the production of secondary metabolites. *Biotechnology advances*, **31**, 2, 166–174, (2013).
19. E. Alebrahim-dehkordy, M. R. Kopaei and M. Bahmani, Study of antibacterial effect of total hydroalcoholic extract of *Thymus daenensis* and *Lavandula officinalis* on *Listeria monocytogenes*, an agent of food spoilage, using microdilution. *Der pharmaceutica*, **8**, 238-242, (2016).
20. T. Murashige, F. Skoog, A Revised medium for rapid growth and bio assays with tobacco tissue cultures. *Physiologia plantarum*, **15**, 473–497, (1962).
21. C. Proestos, K. Lytoudi, O. K. Mavromelanidou et al., Antioxidant capacity of selected plant extracts and their essential oils. *Antioxidants*, **2**, 11–22, 2013.
22. M. Balouiri, M. Sadiki, S. K. Ibsouda, Methods for *in vitro* evaluating antimicrobial activity: A review. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, **6**, 71–79, (2016).

# KALCIO HIDROSILIKATŲ SUSIDARYMAS 200 °C TEMPERATŪROJE IŠ MIŠINIŲ, KURIŲ CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,9

Rūta Glušinskaitė, vadovas Kęstutis Baltakys, konsultantas Tadas Dambrauskas

*Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas*  
[ruta.glusinskaite@ktu.edu](mailto:ruta.glusinskaite@ktu.edu)

## Įvadas

Kalcio hidrosilikatai (KHS) yra vieni pagrindinių rišamųjų ir statybinių medžiagų komponentų. Bendra KHS formulė išreiškiama kalcio oksido, silicio dioksido ir vandens moliniu santykiu:  $x \text{ CaO} \cdot y \text{ SiO}_2 \cdot p \text{ H}_2\text{O}$ , čia:  $x$ ,  $y$  ir  $p$  – molių kiekis.

Daugelis šių junginių randami gamtoje, kiti susidaro kietėjant cemento akmeniui ar gaunami hidroterminės sintezės metu iš CaO ir SiO<sub>2</sub> komponentus turinčių medžiagų mišinių. CaO/SiO<sub>2</sub> santykis, dar vadinamas bazingumu, yra vienas iš KHS susidarymą sąlygojančių veiksnių. Jis žymimas sutrumpintai C/S ir parodo, kiek vienai CaO molekulei tenka SiO<sub>2</sub> molekulių [1-2]. KHS susidarymui didelės įtakos turi reakcijų trukmė, temperatūra, mišinio sudėtis, žaliavų grūdelių dydis ir jų prigimtis, naudojami priedai, vandens ir kietųjų medžiagų santykis suspensijoje, maišymo intensyvumas ir kiti veiksniai [1], nes priklausomai nuo C/S molinio santykio ir sintezės parametrų galima susintetinti įvairius KHS grupės junginius [3]. Šiuo metu žinoma daugiau nei keturiasdešimt kalcio hidrosilikatų, kurių C/S santykis kinta nuo 0,44 iki 3,00. Autoklavinio apdorojimo metu dažniausiai susidaro vienbaziai KHS, kurių C/S = 0,6-1,5 ir dvibaziai KHS (C/S = 1,5-2) [1-2]. Žinoma, kad žemo bazingumo KHS yra plačiai naudojami cemento ir silikatinių gaminių pramonėje, nes nulemia gaminių stiprumą ir eksploatacines savybes, tačiau šiuo metu vis didesnę reikšmę rišamųjų medžiagų chemijoje įgauna dvibaziai KHS: hilebranditas,  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  ir  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  hidratai [3].

Pasaulyje per metus 1 žmogui sunaudojama apie 1 m<sup>3</sup> betono. Didžiosios dalies konstrukcinių betonų rišamoji medžiaga yra cementas [3], o pastarojo pramonė, palyginus su daugeliu pramonės šakų, pasižymi itin dideliu suvartojamos energijos kiekiu [4], kuris sudaro net 12-15 % visos pramonėje sunaudojamos energijos [5]. Portlandcementis – universali, ilgaamžė ir ekonomiškai tokių betonų rišamoji medžiaga [6], todėl jos pramoninė gamyba plačiai išvystyta. Viena iš portlandcemenčio gamybos stadijų yra jo tarpinės gamybos žaliavos – klinkerio degimas 1450 °C temperatūroje, kuriai pasiekti yra suvartojama du trečdaliai visos gamybos metu sunaudojamos energijos (111 kWh elektros energijos vienai tonai produkto) [5]. Portlandcemenčio pramonė susiduria ne tik su dideliu energijos suvartojimu, bet ir kartu su gamybos apimtimis augančia CO<sub>2</sub> dujų emisija. Gaminant vieną toną produkto, į atmosferą išmetama apie 900 kg CO<sub>2</sub>, o tokiu būdu cemento pramonė sukuria apie 5 – 7 % viso pasaulio išmetamo anglies dioksido kiekio. Pastarasis susidaro portlandcemenčio gamybos metu deginant anglies turintį kurą bei klinčių dekarbonizacijos metu, todėl siekiant sumažinti jo mastus, o kartu žalingą poveikį aplinkai, mokslininkai aktyviai ieško sprendimo būdų, vienas iš jų – kurti naujas aplinkai draugiškas rišamąsias medžiagas.

Viena perspektyviausių alternatyvų yra belitiniai cementai. Juose, skirtingai negu portlandcemente, vyraujantis mineralas yra ne C<sub>3</sub>S, bet C<sub>2</sub>S. Gaminant tokią rišamąją medžiagą, reikalingas mažesnis kalcio komponento kiekis, todėl gamybos metu išskiriama mažiau CO<sub>2</sub> [6]. Jau yra ištirta, kad belitiniam cementui gauti gali būti panaudotas dvibazis KHS –  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas, kurio dehidratacija vyksta žemesnėje, 500-1000 °C temperatūroje [7], ir terminio apdorojimo metu susidaro hidrauliškai aktyvūs junginiai [6].  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratą nesunku susintetinti hidroterminėmis sąlygomis 95-200 °C temperatūroje, taip pat, jis lengvai susidaro hidroterminio apdorojimo metu (150-200 °C) tankiuose autoklaviniuose ir silikatiniuose dirbiniuose, kai mišinio molinis C/S santykis artimas 2,0 [1]. Taigi, šio ir kitų aukštesnio bazingumo KHS junginių sintezė bei panaudojimo sričių paieška yra svarbi mokslininkų tyrimų kryptis.

Darbo tikslas – ištirti kalcio hidrosilikatų sintezės ypatumus 200 °C temperatūroje iš mišinio, kurio molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> lygus 1,9.

## Tyrimo objektas ir metodika

Naudotos medžiagos: reagentinis  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , papildomai 1 h degtas  $650\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, maltas 30 s 600 aps/min greičiu vibraciniame diskiniame malūne „Pulverisette 9“ ir persijotas per sietą, kurio akučių dydis  $80\text{ }\mu\text{m}$ ; savitasis paviršius  $S_{\text{pav.}} = 1836,9\text{ m}^2/\text{kg}$ ; kaitmenys – 24,77%;  $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 95,2\text{ }\%$ . Reagentinis  $\text{SiO}_2$ , 35 min 900 aps/min greičiu maltas vibraciniame diskiniame „Pulverisette 9“ malūne ir persijotas per sietą, kurio akučių dydis  $80\text{ }\mu\text{m}$ ;  $S_{\text{pav.}} = 867,9\text{ m}^2/\text{kg}$ .

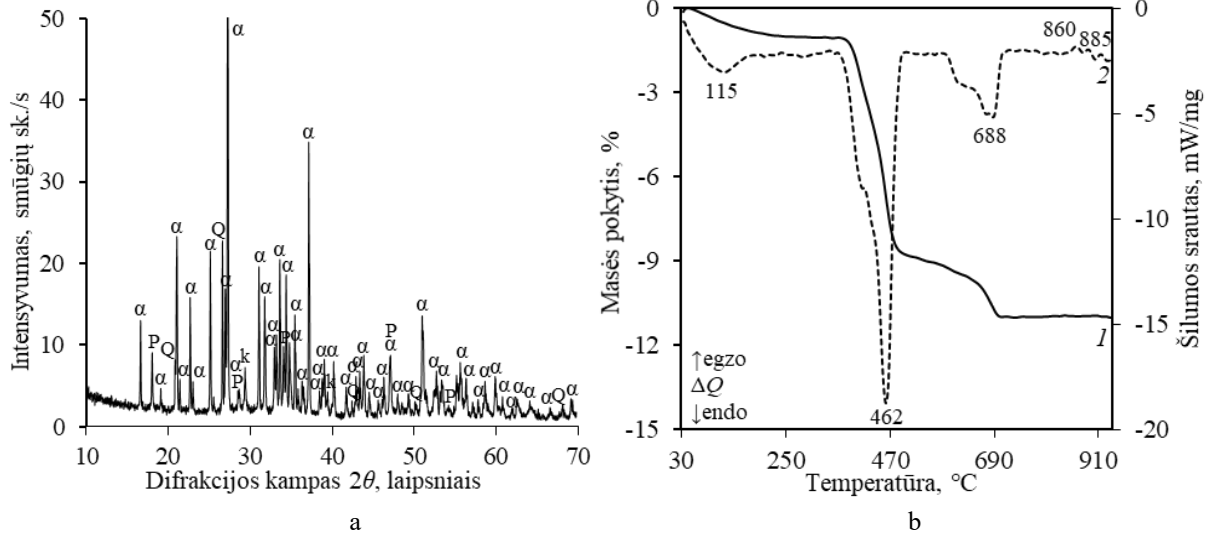
Pradinio mišinio sudėtis atitiko molinį santykį:  $\text{C/S} = 1,9$  ( $\text{C} - \text{CaO}$ ,  $\text{S} - \text{SiO}_2$ ). Homogenizuotas įrenginyje pradinis mišinys užpildtas distiliuotu vandeniu, kad suspensijoje vandens ir kietųjų medžiagų santykis  $\text{V/K}$  būtų lygus 10. Sintezė vykdyta nemašant suspensijos 25 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , o izoterminio išlaikymo trukmė – 4; 8; 16; 24; 48; 72 h. Sintezės produktai praplauti etilo alkoholiu, kad mažiau karbonizuotųsi, džiovinti  $55\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 24 h ir persijoti per sietą, kurio akučių dydis  $80\text{ }\mu\text{m}$ .

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) atlikta difraktometru „Bruker AXS“ (Vokietija). Naudota spinduliuotė –  $\text{CuK}_\alpha$ , filtras – Ni; detektoriaus judėjimo žingsnis –  $6\text{ }^\circ/\text{min}$ , antodinė įtampa –  $U_a = 40\text{ kV}$ , srovės stipris  $I = 40\text{ mA}$ , skenavimo tipas – 2 teta/teta. Rentgeno difrakcinės spinduliuotės analizės skenavimo intervalas –  $2\theta = 3\text{--}70\text{ }^\circ$ . Vienalaikės terminės analizės (VTA) tyrimai atlikti LINSEIS STA PT1000 terminiu analizatoriumi. DSK – TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis –  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , temperatūros intervalas –  $30\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ , etalonas tuščias Pt tiglis, atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas  $\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ .

## Rezultatai ir jų aptarimas

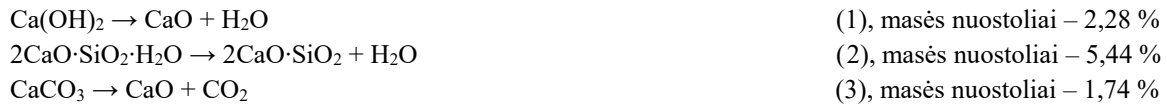
Nustatyta, kad  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje, kurios molinis  $\text{CaO/SiO}_2$  santykis lygus 1,9, jau po 4 hidroterminės sintezės  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje valandų susidarė vienas iš dvibazių kalcio hidrosilikatų junginių –  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), kuriam būdingi pagrindiniai atstumai tarp atominių plokštumų –  $d$  yra lygūs 0,3266, 0,2418, 0,4214 nm. Be to, pirmosiomis izoterminio išlaikymo valandomis lėtai reagavo kalcio komponentą turinti žaliava –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , nes RSDA kreivėje užfiksuoti jam priklausantys difrakciniai atspindžiai, kurių  $d - 0,2627; 0,4922; 0,1795\text{ nm}$ . Pažymėtina, kad sintezės produktai linkę karbonizuotis, nes identifikuotos  $\text{CaCO}_3$  būdingos smailės, kurių  $d - 0,3036; 0,1875; 0,2285\text{ nm}$  (1 pav. a).

RSDA duomenis patvirtino vienalaikės terminės analizės rezultatai. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) kreivėje,  $50\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrų intervale, užfiksuotas endoterminis kristalizacinio vandens pasišalinimas iš sintezės produkto. Tuo tarpu,  $\sim 462\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje užfiksuotas endoterminis virsmas, priskirtinas  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidrato (žr. 2 reakciją) ir portlandito (žr. 1 reakciją) skilimui. Be to, analizės metu nustatyta, kad  $688\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje vyko endoterminis  $\text{CaCO}_3$  skilimo procesas (žr. 3 reakciją). Pažymėtina, kad sintezės produktų mišinyje susidarė nedidelis kiekis pusiau kristalinių C-S-H(I) ir C-S-H(II) tipo junginių, nes  $860$  ir  $885\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje užfiksuoti jiems priskirtini mažo intensyvumo egzoterminiai efektai (1 pav. b).



**1 pav.** Sistemos  $1,9\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  produktų RSDA (a;  $\alpha$  –  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas, Q –  $\text{SiO}_2$ , k –  $\text{CaCO}_3$ , P –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ir VTA (b; 1 – TGA; 2 – DSK) kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė 4 h.

Remiantis termogravimetrinės analizės (TGA) 30-1000 °C temperatūrų intervale duomenimis, pagal 1-3 reakcijų lygtis apskaičiuoti sintezės metu  $1,9\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  sistemoje susidariusių junginių kiekiai (1 lent.).

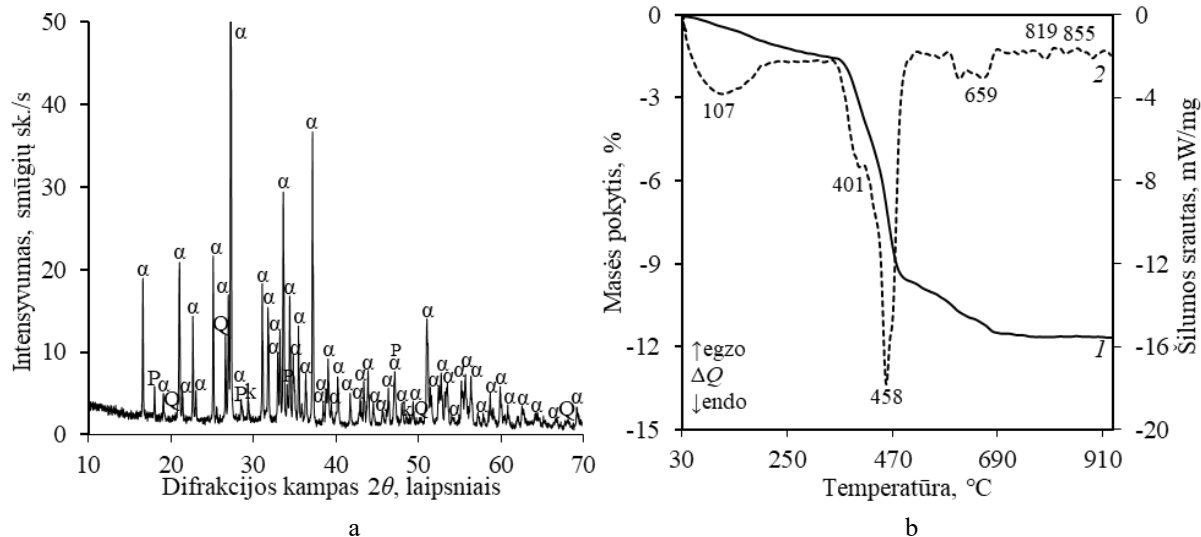


**1 lentelė.** Susidarę  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidrato,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ir  $\text{CaCO}_3$  kiekiai, kai sintezės trukmė 4-72 h

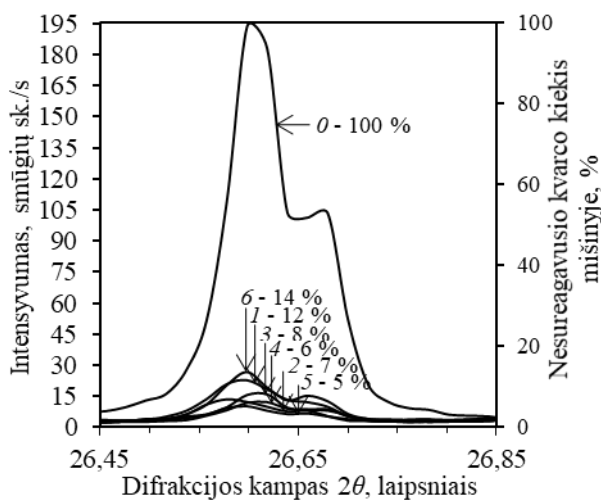
Sintezės trukmė, h	Junginio kiekis, %		
	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaCO}_3$
4	57,47	9,37	3,94
8	53,88	8,92	4,85
16	51,53	7,55	2,04
24	57,78	7,82	2,26
48	49,9	7,42	1,61
72	52,11	8,91	4,29

Ilginant sintezę iki 24 izoterminio išlaikymo valandų, RSDA kreivėje didesnių pokyčių nepastebėta: vyrauja dvibazis kalcio hidrosilikatas –  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ , be to, pilnai nesureaguoja portlanditas ir kvarcas, nes fiksuojami jiems būdingi difrakciniai maksimumai. Pažymėtina, kad visomis tirtomis sintezės sąlygomis produktų mišinyje identifikuotas kalcio karbonatas (2 pav.). Remiantis TGA duomenimis apskaičiuota, kad šiomis sintezės sąlygomis, po 24 h hidroterminio apdorojimo valandų, susidaro daugiausiai pagrindinio produkto – 57,78 %. Tuo tarpu, pastebėta, kad produktų mišinyje vis dar lieka 7,82 % nesureagavusio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (1 lent.).

4-72 h trukmės hidroterminės sintezės tyrimų rezultatai parodė, kad kaip  $\text{SiO}_2$  komponentą naudojant kvarcą, dėl mažo jo tirpimo greičio 200 °C temperatūroje, visomis tirtomis eksperimentinėmis sintezės sąlygomis, dalis jo nesureagavo. Kadangi pradinio mišinio komponentų reakingumas yra vienas svarbiausių veiksnių, nulemiančių sintezės produktų mineralinę sudėtį, rentgeno difrakcinės analizės metodu apytiksliai nustatytas nesureagavusio kvarco kiekis. Skaičiavimai atlikti, remiantis pagrindinės kvarco smailės ( $d = 0,3349$  nm) intensyvumo pokyčiais, esant skirtingoms izoterminio išlaikymo trukmėms (pradiniame mišinyje esantis kvarco kiekis prilygintas 100 %) (3 pav.).



2 pav. Sistemos  $1,9\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  produktų RSDA (a;  $\alpha$  –  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas, Q –  $\text{SiO}_2$ , k –  $\text{CaCO}_3$ , P –  $\text{Ca(OH)}_2$ ) ir VTA (b; 1 – TGA; 2 – DSK) kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė 24 h.



3 pav. Nesureagavusio kvarco kiekio ir pagrindinio difrakcinio maksimumo pokytis  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, esant skirtingoms hidroterminio apdorojimo trukmėms: 0 – pradiniam mišinijje esantis kvarco kiekis prilygintas 100 %; 1 – 4 h; 2 – 8 h; 3 – 16 h; 4 – 24 h; 5 – 48 h; 6 – 72 h

### Išvados

Nustatyta, kad  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje, po 4-72 hidroterminio apdorojimo valandų sintezės produktuose vyrauja  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas, kurio stechiometrija atitinka pradinio mišinio molinį santykį  $\text{C/S}=1,9$ . Pažymėtina, kad visomis tirtomis sąlygomis nesureagavo portlanditas ir kvarcas bei, veikiant atmosferoje esančiam  $\text{CO}_2$ , susiformavo  $\text{CaCO}_3$ .

### Literatūra

1. Šiaučiūnas, Raimundas, & Baltakys, Kęstutis. (2011). Kalcio hidrosilikatai (elektroninis išteklius): Filosilikatų grupės junginių sintezė, savybės ir naudojimas: Mokslo monografija. Kaunas: Technologija.
2. Martusevičius, Marijonas, Kaminskas, Rimvydas, & Mituzas, Julius Arnoldas. (2012). Rišamųjų medžiagų cheminė technologija (elektroninis išteklius): Vadovėlis (1-a laida. ed.). Kaunas: Technologija.

3. Dambrauskas, T. (2015).  $\alpha$ -C2S hidrato susidarymas nestechiometrinės sudėties CaO/SiO<sub>2</sub> mišiniuose: Magistro darbas. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. Prieiga per eLABa – nacionalinė Lietuvos akademinė elektroninė biblioteka.
4. S.-J. Park et al., “Hydration Characteristics and Synthesis of Hauyne-Belite Cement as Low Temperature Sintering Cementitious Materials,” J. Korean Ceram. Soc., vol. 55, no. 3, pp. 224–229, May 2018.
5. M. B. Ali, R. Saidur, and M. S. Hossain, “A review on emission analysis in cement industries,” Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 15, no. 5, pp. 2252–2261, Jun. 2011.
6. Gendvilas, R. (2015).  $\alpha$ -C2SH sintezė, savybės ir naudojimas hidraulinei rišamajai medžiagai gauti: Daktaro disertacija: Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T). Kaunas.
7. Patent DE 10 2005 037 771 B4, (2007), P. Stemmermann, K. Garbev, U. Schweike, G. Beuchle, Verfahren zur Herstellung von Belit-Bindemittel.

# OKSI- IR METOKSIGRUPES TURINČIŲ ENAMINŲ SINTEZĖ IR SAVYBĖS

Aistė Ilčiukaitė, vyr. m. d. M. Daškevičienė, prof. V. Getautis

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, 50254 Kaunas  
[aiste.ilciukaite@ktu.edu](mailto:aiste.ilciukaite@ktu.edu)

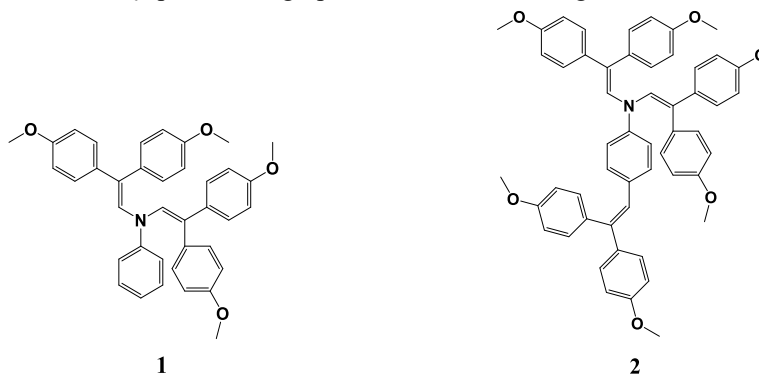
## Įvadas

Pastaruju metu gyventojų skaičiui pasaulyje didėjant energijos suvartojimas sparčiai auga. Vis dažniau yra kalbama, kad patys našiausi energijos šaltiniai (nafta, gamtinės dujos) teršia aplinką, todėl iki pat šiol yra ieškoma būdų, kaip pagerinti atsinaujinančių energijos šaltinių efektyvumą. Viena iš perspektyviausių, aplinkos neteršiančių energijos rūšių, yra Saulės apšvita. Tam, kad Saulės spinduliuotę paversti į elektros energiją buvo sukonstruoti saulės elementai (SE) [1]. Viena iš pagrindinių saulės elementų sudėtinių dalių yra skylių transportinės medžiagos (HTM) [2].

Iš literatūroje [2–4] pateiktų duomenų žinoma, jog sumaniai keičiant HTM struktūrą galima pagerinti SE efektyvumą. Tai yra daroma įvedant metoksigrupes į molekulę, prijungiant didesnę šoninių grandinių skaičių arba įtraukiant į molekulės sudėti didesnės molekulinės masės chromoforų pakaitus.

Dar pakankamai mažai tyrinėtos, tačiau perspektyvius rezultatus rodančios, yra enaminų klasės medžiagos. Dauguma iš jų turi labai gerus parametrus, tinkančius HTM. Taip pat jų sintezė yra pigi ir paprasta. Būtent dėl šių priežasčių enaminų tyrinėjimas yra labai aktualus, norint patobulinti bei komercializuoti naujos kartos SE.

Literatūroje [3] pateikta duomenų apie metoksigrupes turinčius enaminus, gautus iš anilino.



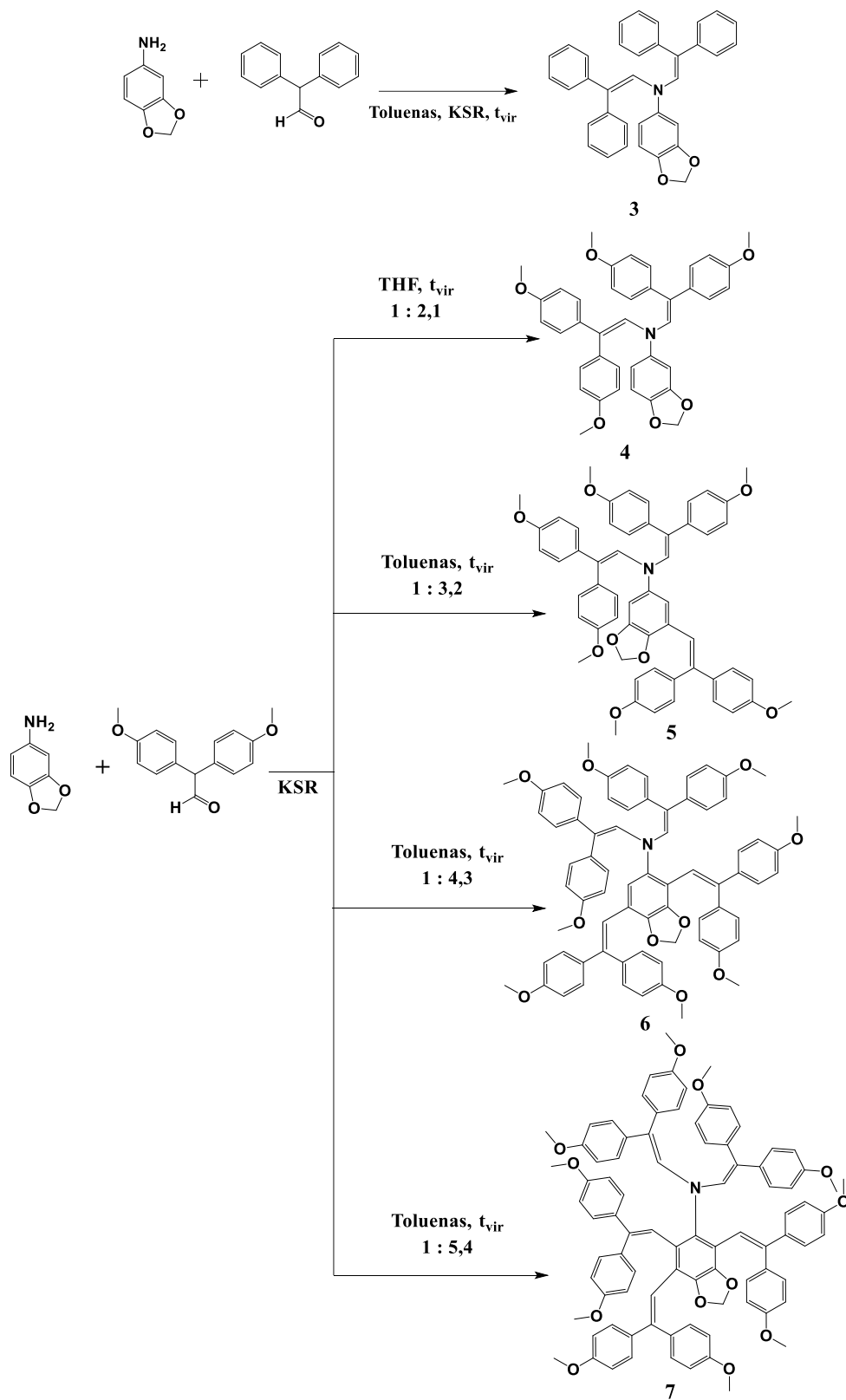
1. pav. Enaminai 1, 2.

Saulės elemento, kuriame kaip skyles transportuojantis sluoksnis panaudotas junginys 2, efektyvumas beveik prilygsta Spiro-OMeTAD efektyvumui [3].

Šio darbo tikslas – iš 3,4 – metilendioksianilino susintetinti enaminus, kurie galėtų būti panaudoti kaip skyles transportuojanti medžiaga saulės elementuose, ir įvertintioksi- bei metoksigrupių įtaką jų savybėms.

## Tyrimo objektas ir metodika

3,4-Metilendioksianiliną kondensuojant su 2,2–difeniletanaliu ir 4,4–bis(4–metoksifenil)etanaliu buvo gauti nauji enaminų klasės junginiai 3–7 (2 pav.). Tinkamumo perovskitiniams saulės elementams įvertinimui buvo nustatytos tikslinių medžiagų terminės, optinės bei elektrinės savybės.



2. pav. Enaminų 3-7 sintezės schema.

## Rezultatai ir jų aptarimas

Gebėjimas sudaryti plonas, labilias ir patvarias organines plėveles yra viena iš svarbiausių HTM savybių [4]. Taip pat šios medžiagos turi būti termiškai patvarios, kad jas būtų galima patalpinti ant substrato. Yra žinoma, jog metoksigrupes turintys enaminai yra termiškai gana patvarūs, pasižymi geromis stiklėjimo temperatūromis [3]. Siekiant išsiaiškinti, kaip p–metoksigrupes turintys difenilamino chromoforai paveikia terminį medžiagų stabilumą bei jų morfologines savybes, buvo atliktos tikslinių enaminų diferencinės skenuojamosios kalometrijos (DSK) ir termogravimetrinės (TGA) analizės\*.

Nauji enaminų klasės junginiai yra stabilios amorfinės būsenos, o jų terminis patvarumas viršija 280 °C. Diferencinės skenuojamosios kalometrijos ir terminės gravimetrinės analizės rezultatai yra pateikti 1. lentelėje.

### 1. lentelė. Enaminų 3–7 terminės charakteristikos

Junginys	T <sub>lyd.</sub> , °C	T <sub>krist.</sub> , °C	T <sub>st.</sub> , °C	T <sub>5% mas. nuost.</sub> , °C
<b>3</b>	201,229	209	97	339
<b>4</b>	58, 174	134	54	286
<b>5</b>	-	-	77	317
<b>6</b>	-	-	96	308
<b>7</b>	-	-	110	337

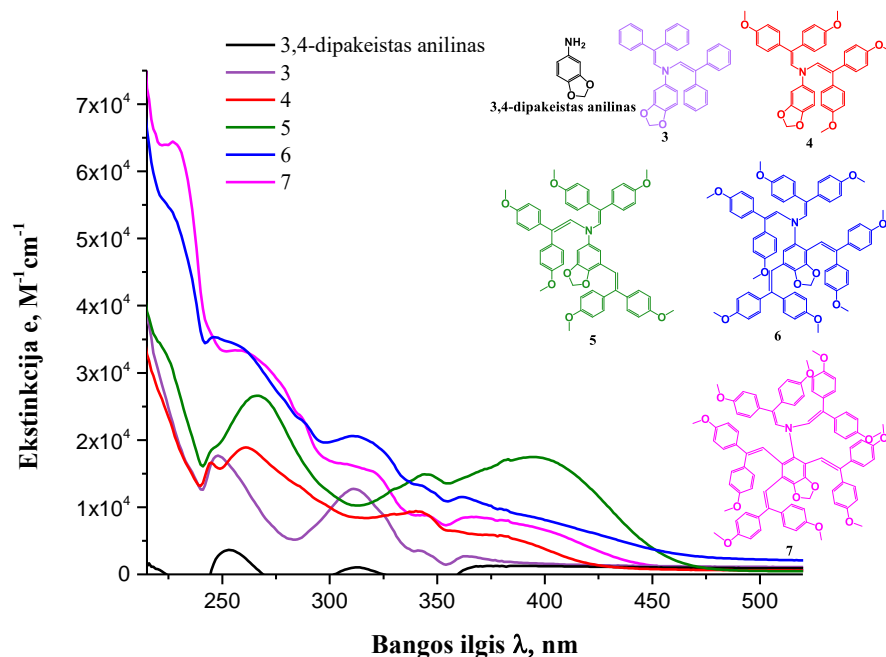
Iš DSK tyrimo rezultatų matyti, jog enaminai **3** ir **4** egzistuoja dviejose būsenose. Pirmo kaitinimo metu medžiagos išsilydo (**3** 201 °C, **4** 58 °C), vėliau susikristalina (**3** 209 °C, **4** 134 °C) ir galiausiai fiksuojamas antras kristalų išsilydimas (**3** 229 °C, **4** 174 °C). Aušinant jokie virsmai nevyko, o antrojo kaitinimo metu stebima stiklėjimo temperatūra (**3** 97 °C, **4** 54 °C).

Enaminai **5–7** yra amorfinės būsenos. Jų DSK kreivėse tiek pirmojo, tiek antrojo kaitinimo metu užfiksuotos stiklėjimo temperatūros. Aukščiausią stiklėjimo temperatūrą (110 °C) pademonstravo junginys **7**.

Išanalizavus tą patį pakaitų skaičių turinčių medžiagų **3** ir **4** terminių tyrimų duomenis, pastebėta, jog metoksigrupės stiklėjimo temperatūrą mažina, tačiau didinant dipakeistų etenilfragmentų skaičių, stiklėjimo temperatūra auga. Vadinasi, remiantis Wirth'o postulatu [5] galima teigti, jog didėjant pakaitų skaičiui molekulėje, ji tampa labiau asimetrinė, kas didina stikliškojo būvio stabilumą.

Žinoma, jog organiniame puslaidininkyje elektros krūvio pernešimui yra labai svarbūs  $\pi$  elektronų šuoliai į sužadintą būseną [6]. Anilino klasės medžiagos nepasižymi dideliais valentinių elektronų šuoliais, tačiau į molekulę prijungus metoksigrupes, absorbcijos maksimumai padidėja [3].

Optinių savybių tyrimų rezultatai rodo, jog visi junginiai 246–395 nm intervale turi po tris absorbcijos maksimumus, kurių vieta priklauso nuo metoksigrupių skaičiaus bei jų išsidėstymo.

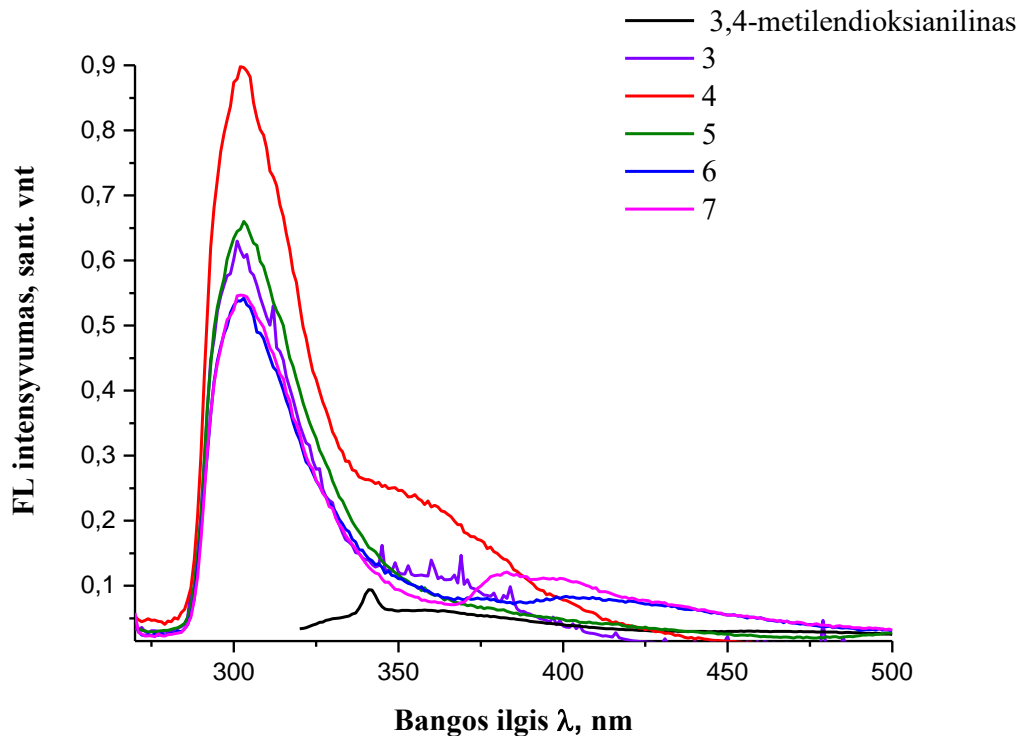


**3. pav.** 3,4-metilendioksianilino ir **3–7** enaminų UV/RŠ spinduliuotės sugerties spektrai (THF,  $c = 10^{-4}$  mol/l,  $d_1 = 1$  mm).

\*TGA ir DSK matavimus atliko dr. J. Simokaitienė, Polimerų chemijos ir technologijos katedra, KTU.

Įvertinus enaminų **3–7** absorbcijos poslinkius akivaizdu, kad 2,2-bis(4-metoksifenil)etenilgrupių skaičiaus didinimas daugiau nei trys, teigiamos įtakos konjugacijai neturi. Matomai, tai sąlygoja nepalankus keturių ir penkių prijungtų pakaitų išsidėstymas, trukdantis plokščiai erdvinei molekulės struktūrai susidaryti.

Žinant, jog elektronai geba absorbuoti ir išspinduliuoti elektromagnetinius kvantus, esant skirtingiems bangos ilgiams, buvo užrašyti naujų enaminų **3–7** fluorescensijos spektrai. Analizuojant šių medžiagų fluorescensijos emisijos spektrus, matoma, jog į molekulę įvedus bis(4-metoksi)pakaitus, junginių **3–7** fluorescensijos didėja. Visų enaminų emisijos maksimumai slenkasi hipsochromiškai į trumpesnių bangų pusę, lyginant su 3,4-dipakeistu anilinu. Didžiausia emisija pasižymi enaminas **4**. Iš visų susintetintų junginių medžiaga **4** pasižymi didžiausiu Stokso poslinkiu (57 nm), kuris parodo, jog sužadinta molekulė gali keistis geometriškai, o tai yra labai svarbi HTM savybė [7].



4. pav. 3,4-metilendioksianilino ir enaminų 3-7 fluorescencijos spekrai (THF,  $c = 10^{-5}$  mol/l,  $d_1 = 1$  cm).

2,2-bis(4-metoksifenil)etenilgrupės įvedimas į molekulę pagerina fluorescencines savybes, tačiau iki tam tikros ribos. Didesnis pakaitų kiekis destabilizuoja molekulės plokščią struktūrą ir taip mažina junginio konjugaciją.

Tam, kad vyktų gera krūvininkų pernaša saulės elemente, teigiamus krūvininkus transportuojančios medžiagos HOMO lygmuo privalo būti 4,9–5,4 eV ribose [1]. Enaminų 3–7 jonizacijos potencialų ( $I_p$ )\* skaitinės vertės, nustatytos iš elektronų fotoemisijos ore spektrų (2. lentelė), išsidėsčiusios 5,19–5,66 eV intervale.

Didžiausiu jonizaciniu potencialu pasižymi enaminas 3 (be metoksigrupių), o mažiausiu – medžiaga 5, molekulėje turinti tris 2,2-bis(4-metoksifenil)etenilpakaitus. Metoksigrupės mažina  $I_p$  vertes. Ši teigiama tendencija išlieka didinant į molekulę prijungiamų 2,2-bis(4-metoksifenil)etenilgrupių skaičių iki trijų. Enamino 6, turinčio keturis pakaitus,  $I_p$  šiek tiek padidėja (5,31 eV), o prijungus penktą dipakeistą etenilgrupę – vėl mažėja.

Elektronų judrumas yra labai svarbi savybė HTM, todėl Kserografiniu laiko lėkio metodu buvo išmatuoti gautų medžiagų 3–7 dreifiniai judriai\*, kuomet bandinių sluoksniai buvo liejami ant aliuminiu padengtų polimerų (2. lentelė).

\* $I_p$  ir dreifinio krūvininkų judrio matavimus atliko V. Jankauskas, Cheminės fizikos institutas, fizikos fakultetas, VU.

Vertinant 3–7 dreifinių judrių rezultatus, nustatyta tokia pati teigiama tendencija kaip  $I_p$  atveju, t.y. prijungus metoksigrupes į molekulę, krūvininkų judris didėja. Teigiama įtaka dreifiniams judriams matoma ir prijungus daugiau donorinių fragmentų į molekulę. Tačiau prijungus daugiau nei tris 2,2-bis(4-metoksifenil)etenilpakaitus krūvininkų judrių skaitinės vertės nežymiai sumažėja. Geriausiu  $I_p$  ir krūvininkų judriu pasižymi medžiaga 5, turinti prijungtas tris 2,2-bis(4-metoksifenil)etenilgrupes.

2. **lentelė.** Tikslinių enaminų **3-7** jonizacijos potencialų ir dreifinių judrių matavimų rezultatai.

Junginys	$I_p$ , eV	$\mu(E = 0)$ , $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	$\mu(E = 1 \cdot 10^6 \text{ V/cm})$ , $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
<b>3</b>	5,66	$4,19 \cdot 10^{-7}$	$2,59 \cdot 10^{-6}$
<b>4</b>	5,24	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,97 \cdot 10^{-5}$
<b>5</b>	5,19	$2,89 \cdot 10^{-5}$	$3,63 \cdot 10^{-5}$
<b>6</b>	5,31	$1,73 \cdot 10^{-6}$	$6,92 \cdot 10^{-6}$
<b>7</b>	5,23	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$9,23 \cdot 10^{-6}$

Įvertinus termines, optines ir elektrines naujų enaminų savybes, galima teigti, kad junginiai **3–7** gali būti pritaikyti kaip efektyvios skylės transportuojančios medžiagos perovskitiniuose saulės elementuose.

### Išvados

1. Visi junginiai (**3–7**) 246–395 nm intervale turi po tris absorbcijos maksimumus, kurių vieta priklauso nuo metoksigrupių skaičiaus bei jų išsidėstymo;
2. Lyginant junginių **3, 4** elektrinių savybių duomenis nustatyta, jog donorinio fragmento įvedimas į molekulę gerina tiek jonizacijos potencialo, tiek elektronų skylių transporto skaitines vertes;
3. Daugiau nei trys 2,2-bis(4-methoxyphenyl)ethenyl pakaitai junginiuose **6, 7** fotoelektrinėms savybėms teigiamos įtakos nedaro.

### Literatūra

1. H. S. Rauschenbach, Solar Cell Array Design Handbook : The Principles and Technology of Photovoltaic Energy Conversion. Springer, Germany (1980).
2. V. Paola., J. K. Salunke and A. Priimagi, Hole-Transporting Materials for Printable Perovskite Solar Cells. *Materials*, **10**, 1087, 45 (2017).
3. Vaitukaitytė, D., *Teigiamus krūvininkus transportuojantys enaminai, gauti iš anilino darinių*: baigiamasis bakalauro darbas, Kaunas, KTU (2017).
4. Shirota, Y, Organic materials for electronic and optoelectronic devices. *Journal of Materials Chemistry*, **10**, 1-25 (2000).
5. Wirth, H., O, Macromolecular Chemistry. *Royal Society of Chemistry*, **1**, 185-186 (1980).
6. Paliulis, O, Teigiamus krūvininkus transportuojančių mažamolekulių stiklų–9–alkilkarbazol–3,6–diilų, N, N, N', N'-tetrapakeistų fenilendiaminų bei hidrazono dimerų sintezė ir savybės. Daktaro disertacija. Kaunas, KTU (2001).
7. Chi, W.-J., P.-P. Sun ir Z.-S. LI, A strategy to improve the efficiency of holetransporting materials: introduction of a highly symmetrical core. *Nanoscale*, **8**, 17752-17756 (2016).

# Naujų 5-okso-1-[4-(fenilamino)fenil]pirolidin-3-karboksirūgšties darinių sintezė, jų antioksidacinių ir redukcinių savybių tyrimas

Kęstutis Ingelevičius, vad. dr. Ingrida Tumosienė.

Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Radvilėnų pl.19, LT-50254, Kaunas,  
Lietuva  
El.paštas: kestitis.ingelevicius@ktu.edu

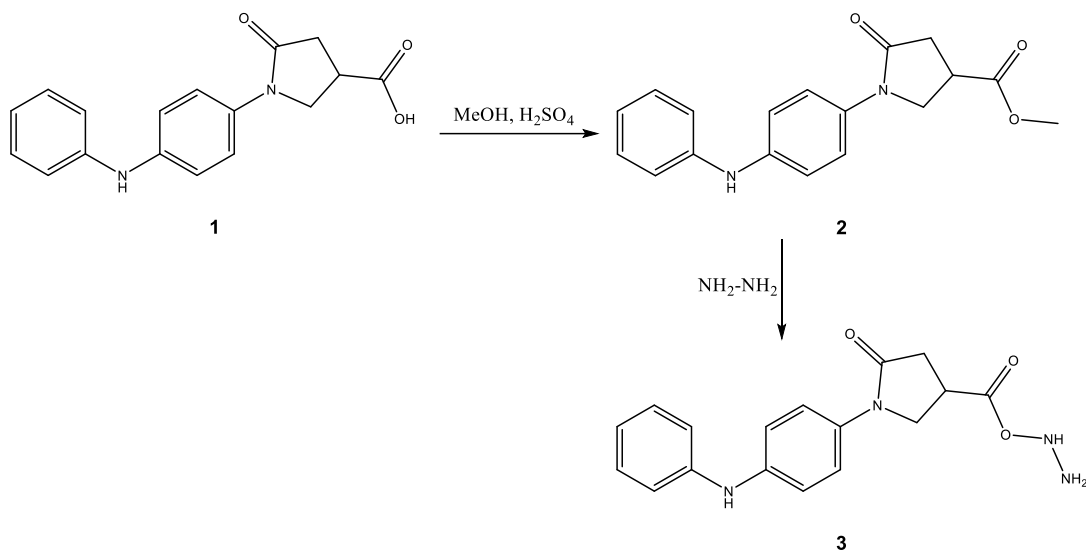
## Įvadas

Dėl spartaus mikroorganizmų ir virusų prisitaikymo prie besikeičiančių aplinkos sąlygų, anksčiau sukurtų vaistinių preparatų veiksmingumas mažėja arba jie tampa visiškai neveiksmingi. Besikeičiantys žmonių įpročiai ir didėjantis gyventojų skaičius didžiuosiuose miestuose daro įtaką silpnėjančiam žmonių imunitetui, skatina naujų ligų atsiradimą, bakterijų bei virusų mutacijas. Todėl jau daugelį metų naujų biologiškai aktyvių medžiagų paieška ir naujų vaistinių preparatų kūrimas yra vienas iš pagrindinių organinės chemijos uždavinių. Atliekant biologiniu aktyvumu pasižyminčių medžiagų tyrimus, didžiulis dėmesys skiriamas hidrazidams, semikarbazidams, tiosemikarbazidams ir triazolams. Hidrazidai pasižymi antituberkuliozinėmis, priešvėžinėmis, priešuždegiminėmis ir antibakterinėmis savybėmis, slopina tuberkuliozę sukeliančias bakterijas *Mycobacterium tuberculosis* [1, 2]. Semikarbazidai ir tiosemikarbazidai taip pat pasižymi antituberkulioziniu poveikiu ir yra naudojami kaip inhibitoriai prieš *Mycobacterium tuberculosis* bakterijas, pasižymi antioksidaciniu aktyvumu, priešvėžinėmis savybėmis [3, 4]. Junginiai, savo sudėtyje turintys 1,2,4-triazolo fragmentą, pasižymi priešuždegiminėmis savybėmis [5]. Šiems junginiams būdingas priešvėžinis bei antimikrobinis aktyvumas. Kai kurie 1,2,4-tiazolo dariniai įeina į fungicidų ir herbicidų sudėtį [6].

Darbo tikslas – naujų 5-okso-1-[4-(fenilamino)fenil]pirolidin-3-karboksirūgšties darinių, turinčių heterociklinį fragmentą, sintezė ir jų biologinio aktyvumo tyrimai.

## Rezultatai ir jų aptarimas

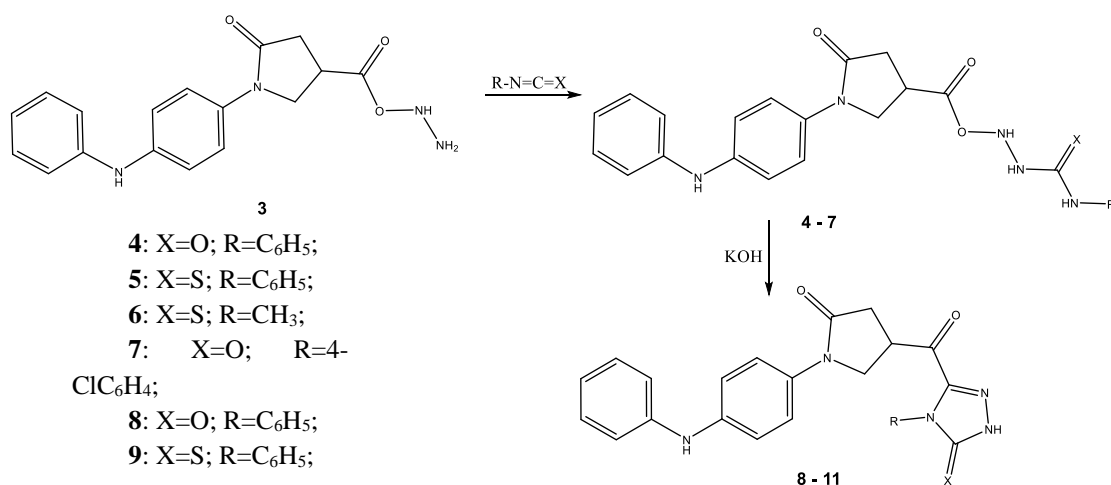
Pradiniu junginiu šiame darbe pasirinkta 5-okso-1-[4-(fenilamino)fenil]pirolidin-3-karboksirūgštis **1**. Ši rūgštis buvo gauta 4-aminodifenilaminui reaguojant su itakono rūgštimi vandenyje. Po to Fišerio esterifikacijos reakcijos metanolyje metu, mišinyje esant kataliziniam sieros rūgšties kiekiui, susintetintas metilesteris **2**. Iš literatūros žinoma, kad rūgščių hidrazidai gaunami vykdant esterio reakciją su hidrazino monohidratu. Todėl 5-okso-1-[4-(fenilamino)fenil]pirolidin-3-karbohidrazidas **3** buvo gautas metilesterį **2** veikiant hidrazino monohidratu 2-propanolyje, mišinio virimo temperatūroje (žr. 1 schema).



*1 schema*

Hidrazido **3**  $^1\text{H}$  BMR spektre matomas platus singletas ties 4,31 m. d., priskiriamas dviems  $\text{NH}_2$  grupės protonams, bei siauras singletas ties 9,27 m. d., priskiriamas vienam hidrazidinės  $-\text{NHNH}_2$  grupės protonui.

Semikarbazidai yra patogūs sintonai įvairius pakaitus turinčių heterociklinių junginių sintezėje [7], todėl siekdami susintetinti junginius, savo sudėtyje turinčius 1,2,4-triazolo žiedus, hidrazidas **3** buvo veiktas fenilizocianatu, fenilizotiocianatu, metilizotiocianatu ir 4-chlorfenilizocianatu. Esant stechiometriniam reaguojančių medžiagų santykiui, geromis išeigomis susidarė atitinkami semikarbazidai ir tiosemikarbazidai **4-7**. Gauti junginiai yra sunkiai tirpūs įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, todėl buvo gryninti perkristalinant juos iš DMF-vandens mišinio. Siekiant susintetinti triazolo fragmentus turinčius junginius, kurie galėtų būti įdomūs kaip biologiškai aktyvūs junginiai, įvykdyta semikarbazidų ir semitiokarbazidų šarminė ciklizacija. Triazolai **8-11** susintetinti virinant junginius **4-7** 10 % KOH tirpale 6 h, po to neutralinant praskiesta druskos rūgštimi, gryninti perkristalinant iš metanolio.



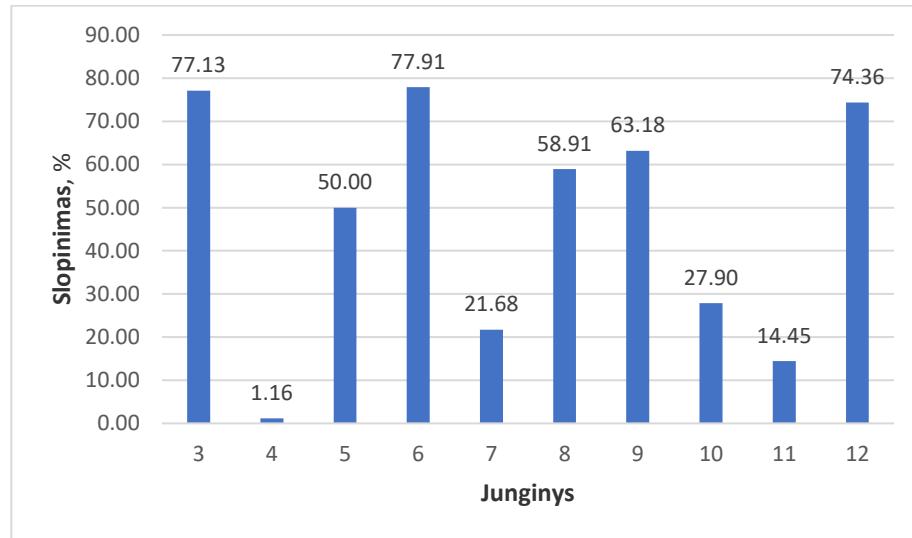
*2 schema*

Gautų junginių struktūros patvirtintos, remiantis  $^1\text{H}$  BMR,  $^{13}\text{C}$  BMR, IR, elementinės analizės ir masių spektroskopijos duomenimis.

Triazolų  $^1\text{H}$  BMR spektruose be būdingų alifatinių grupių protonų signalų yra aromatinio žiedo protonų multiplėtai 6,47–7,67 m. d. intervale. Junginių **8-11**  $^{13}\text{C}$  BMR spektruose yra C=N grupės anglies atomo linija ties 139

m. d., o silpname lauke ties 170 m. d. randama C=S grupei būdinga spektrinė linija, tai įrodo 1,2,4-triazolo žiedo susidarymą.

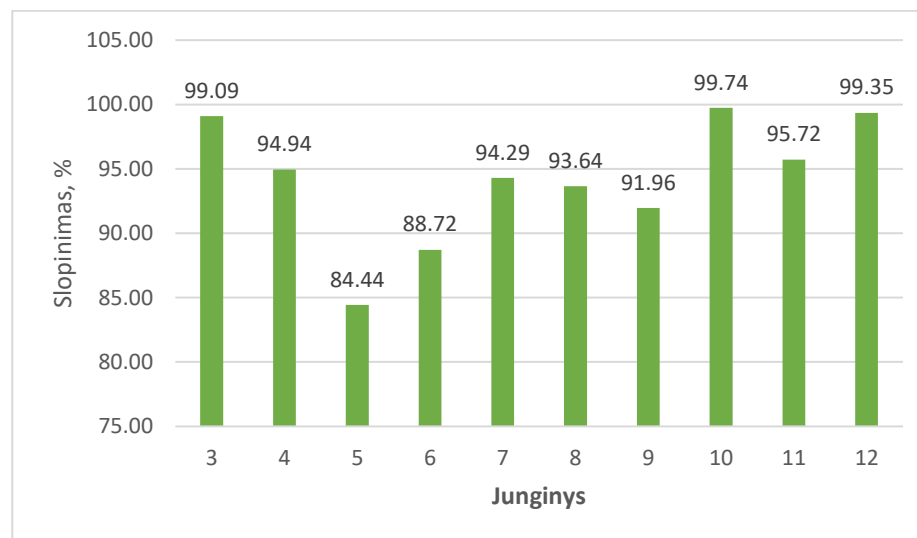
Susintetintų junginių antioksidacinis aktyvumas įvertintas nustatant jų antioksidacines ir redukcines savybes. Antioksidacinės savybės iširtos naudojant laisvojo 2,2-difenil-1-pikrilhidrazilo radikalo sujungimo (DPPH) tyrimo metodą.



**1 pav.** Junginių 3-11 antioksidacinių savybių nustatymas DPPH radikalų slopinimo metodu

Iš pirmame paveikslėlyje pateiktų duomenų matome, kad geriausiu antioksidaciniu aktyvumu DPPH (2,2,-difenil-1-pikrilhidrazilo) metode [8] pasižymėjo 3 ir 6 junginiai, kurių antioksidacinis aktyvumas atitinkamai 77,13% ir 77,91%. Jų antioksidacinis aktyvumas viršijo kontrolės (askorbo rūgšties) 12 antioksidacinį aktyvumą 74,36%. Kitų junginių antioksidacinis aktyvumas buvo mažesnis nei askorbo rūgšties.

Sintetinių junginių antioksidacinio aktyvumo nustatymo ABTS metodu rezultatai

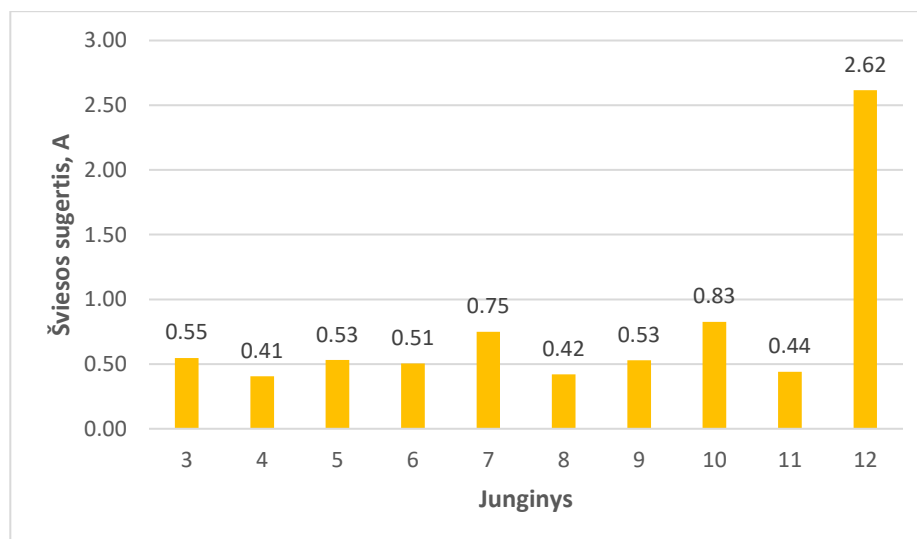


**2 pav.** Junginių 3-11 antioksidacinių savybių nustatymas ABTS metodu

Pagal antrame paveiksle pateiktus duomenis matome, kad geriausiomis antioksidacinėmis savybėmis tiriant junginius ABTS metodu [9] pasižymėjo 3 ir 10 junginiai, kurių antioksidacinis aktyvumas atitinkamai buvo 99,09% ir

99,74%. Ir kiti junginiai rodė geras antioksidacines savybes, tačiau tik junginys **10** viršijo kontrolės (askorbo rūgštis) **12** antioksidacinį aktyvumą, kuris siekė 99,35%.

#### Redukcinių savybių tyrimo rezultatai



**3 pav.** Junginių 3-11 redukcinių savybių nustatymas

Iš trečiame paveiksle pateiktų duomenų matome, kad redukcinių savybių nustatymo metode [10] geriausiomis savybėmis pasižymėjo junginiai **7** ir **10**, kurių šviesos sugertis atitinkamai buvo 0,75 A ir 0,83 A. Taip pat geras redukcinės savybes parodė junginiai **3**, **5**, **6**, **9** kurių šviesos sugertis buvo 0,51-0,55 A. Tačiau nei vieno junginio redukcinės savybės nebuvo stipresnės už kontrolės (askorbo rūgštis) **12** redukcinės savybes 2,62 A.

#### Išvados

1. Susintetinta 5-okso-1-[4-(fenilamino)fenil]pirolidin-3-karboksirūgštis bei atlikta Fišerio esterifikacijos reakcija metonoliu. Susidaręs monoesteris veiktas hidrazino monohidratu ir gautas hidrazidas.
2. Atliktos ir ištirtos hidrazido kondensacijos reakcijos fenilzocianatu, fenilzotiocianatu, metilzotiocianatu bei 4-chlorfenilzocianatu.
3. Su susidariusiai semikarbazidais ir tiosemikarbazidais vykdytos šarminės ciklizacijos reakcijos ir gauti 1,2,4-triazolo dariniai.
4. Atlikti sintetinių **3-11** junginių antioksidacinių ir redukcinių savybių tyrimai.

#### Literatūra

1. World Health Organization. Global Tuberculosis Report; WHO: Geneva, Switzerland, 2013.
2. Bingul M., Tan O., Gardner C. R., Sutton S. K., Arndt G. M., Marshall G. M., Cheung B. B., Kuma N., Black D. Synthesis, Characterization and Anti-Cancer Activity of Hydrazide Derivatives Incorporating a Quinoline Moiety. *Molecules*, 2016, 21, 916-935.
3. Patel S. R., Gangwal R., Sangamwar A. T., Jain R. Synthesis, biological evaluation and 3D-QSAR study of hydrazide, semicarbazide and thiosemicarbazide derivatives of 4-(adamantan-1-yl)quinoline as anti-tuberculosis agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2014, 85, 255-267.
4. Pavic K., Perkovic I., Cindric M., Pranjic M., Martin-Kleiner I., Kralj M., Schols D., Hadjipavlou-Litina D., Katsori A. M., Zorc B. Novel semicarbazides and ureas of primaquine with bulky aryl or hydroxyalkyl substituents: Synthesis, cytostatic and antioxidative activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2014, 86, 502-514.
5. Sarigol D., Uzgoren-Baran A., Cahide Tel B., Somuncuoglu E. I., Kazkayasi I., Ozadali-Sari K., Unsal-Tan O., Okay G., Ertan M., Tozkoparan B. Novel thiazolo[3,2-b]-1,2,4-triazoles derived from naproxen with

- analgesic/anti-inflammatory properties: Synthesis, biological evaluation and molecular modeling studies. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2015, 23, 2518-2528.
6. Tumosienė I., Jonuškienė I., Kantminienė K., Šiugždaitė J., Mickevičius V., Beresnevičius Z. J. Synthesis and biological activity of 1,3,4-oxa(thia)diazole, 1,2,4-triazole-5-(thio)one and S-substituted derivatives of 3-((2-carboxyethyl)phenylamino)propanoic acid. *Res Chem Intermed*, 2016, 42, 4459–4477.
  7. Gençer H. K., Çevik U. A., Levent S., Sağlık B. N., Korkut B., Özkay Y., İlgin D., Öztürk Y. New Benzimidazole-1,2,4-Triazole Hybrid Compounds: Synthesis, Anticandidal Activity and Cytotoxicity Evaluation. *Molecules*, 2017, 22, 507-529.
  8. Shekhar T. Ch., Anju G. Antioxidant activity by DPPH radical scavenging method of *Ageratum conyzoides* Linn. Leaves. *American Journal of Ethnomedicine*, 2014, 1, 244 – 249.
  9. Floegel A., Kim D., Chung S., Koo S. I., Chun O. C. Comparison of ABTS/DPPH assays to measure antioxidant capacity in popular antioxidant-rich US foods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2011, 24, 1043–1048.
  10. Ravishankar K., Kiranmayi G. V. N., Rajendra Prasad Y. Comparative in vitro antioxidant activities of ethanolic extract, ethyl acetate extract (EAE), and hexane extracts (HE) of *Tecoma gaudichaudi* flowers. *Organical article*, 2015, 12, 214-219.

# YAG:Ce<sup>3+</sup> AND POLYMER COMPOSITES SYNTHESIS AND ANALYSIS

Greta Inkrataitė<sup>1</sup>, Justina Aglinskaitė<sup>2</sup>, Pranciškus Vitta<sup>2</sup>, Ramūnas Skaudžius<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, Faculty of Chemistry and Geosciences, Vilnius University,  
Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania

<sup>2</sup>Institute of Photonics and Nanotechnology, Faculty of Physics, Vilnius University,  
Saulėtekio av. 3, LT-10257 Vilnius, Lithuania

[greta.inkrataite@chgf.vu.lt](mailto:greta.inkrataite@chgf.vu.lt)

Over the last decades energy conservation has become a major issue. Conventional light sources such as simple wolfram lamps consume a large amount of electricity. A lot of energy can be saved by using LED lights instead of conventional ones. Cerium doped yttrium aluminium garnet is one of the most important luminescent materials that can be used in light emitting diodes (LED) to improve the quality of lighting [1]. LED lamps exhibit good energy and quantum efficiency, high color stability and are ecological. However, light emitting diodes have problems, such as short life span and reliability. One of the main causes for these problems is epoxy resin, whose small resistance to high temperature leads to failure of the diode [2]. To remove this flaw polymer and boron nitride are added. Polymer can also raise luminescence intensity which in turn would allow to use smaller amount of garnet and influence other luminescence properties [3]. By selective addition of polymers different consistency composite tablets can be obtained. Ranging from glass to rubber like for various applications [4].

For this project different composites were prepared, which could be used in LED in order to improve their longevity and reliability. For the reason, YAG:Ce phosphor powder was synthesized by sol-gel method and then mixed together with differing amounts of BN and either M600, M280 or EGDMA monomer which was polymerized under UV light into tablets. Composite powders were also prepared. Composites were analyzed by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC). Moreover, quantum efficiency, decay times, emission spectrum have also been investigated as well as thermal conductivity.

## ACKNOWLEDGEMENTS:

This research is funded by the European Social Fund under the No 09.3.3- LMT K-712 “Development of Competences of Scientists, other Researchers and Students through Practical Research Activities” measure.

## REFERENCES:

1. M. Veith, et al., Low temperature synthesis of nanocrystalline Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) and Ce-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> via different sol-gel methods. *Journal of Materials Chemistry*, **9(12)**: 3069-3079 (1999)
2. R. Zhang, et al., A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce<sup>3+</sup>:YAG phosphor-in-glass. *Laser & Photonics Reviews*, **8(1)**: 158-164 (2014)
3. X. Wang, et al., Effect of Boron Nitride (BN) on Luminescent Properties of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce Phosphors and their White Light-Emitting Diode Characteristics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **10(4)**: 610-616 (2012)
4. T.M. Demkiv, et al., Luminescence properties of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals dispersed in a polymer matrix. *Journal of Luminescence*, **198**: 103-107 (2018)

# Chirališkai grynų 2,4-dipakeistų tiazolo-5-karboksirūgščių darinių sintezė

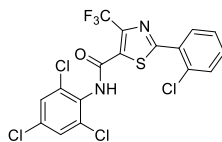
Aistė Jasiūnaitė, Ieva Motiejūnaitė, Vida Malinauskienė

Kauno technologijos universitetas, Organinės chemijos katedra, Radvilėnų pl. 19, 50254 Kaunas

[aiste.jasiunaite@ktu.lt](mailto:aiste.jasiunaite@ktu.lt), [vida.buinauskaite@ktu.lt](mailto:vida.buinauskaite@ktu.lt)

## Įvadas

Tiazolo žiedą turintys junginiai yra plačiai paplitę gamtoje bei vaistų industrijoje. Jau daugiau nei prieš šimtmetį buvo pradėtas tirti šių junginių biologinis aktyvumas ir atlikta pirmoji jų sintezė *Hantzsch* mokslinėje grupėje [1]. Per paskutiniuosius dešimtmečius buvo atlikta daug tyrimų sintetinant naujus tiazolo junginius, kurie pasižymėtų antioksidacinėmis, priešuždegiminėmis, antimikrobinėmis, priešgrybelinėmis, antivirusinėmis, priešvėžinėmis vaistų savybėmis [2]. Yra žinoma, jog aktyvus junginys **1** (*1 pav.*) yra veiksmingas prieš plaučių vėžį [2].



1

**1 pav.** Tiazolo fragmentą turintis junginys, veiksmingas prieš plaučių vėžį

Toks platus tiazolo aktyvumas siejamas su tuo, jog jo fragmentas randamas daugelyje natūralių junginių, paplitusių gamtoje ar žmogaus organizme. Jis yra ir daugelyje vaistų: penicilinuose, sulfatiazoliuose, ritonaviruose ir tiazofurinuose [3].

Darbo tikslas – susintetinti naujus, tiazolo fragmentą turinčius junginius, kurie 4 padėtyje turėtų karboksirūgšties funkcinę grupę.

Darbo tikslui įgyvendinti buvo išsikelti šie darbo uždaviniai:

1. Įvykdyti heterociklinių  $\beta$ -ketoesterių sintezės ir brominimo reakcijas.
2. Optimizuoti heterociklinių  $\alpha$ -brom- $\beta$ -ketoesterių ciklizacijos reakcijos sąlygas su tioacetamidu.
3. Optimaliomis sąlygomis atlikti tiazolo darinių sintezę naudojant alifatinius ir aromatinius tioamidus.

## Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimo objektas buvo 2,4-dipakeistų tiazolo-5-karboksirūgšties darinių sintezė. Darbo metu buvo atliktas šios sintezės sąlygų optimizavimas, jas išbandant su alifatiniais ir aromatiniais tioamidais.

Tyrimo vykdymas atliekamas dvejais etapais:

1. Laboratorijoje vykdomos cheminės reakcijos ir gautų produktų išskyrimas ir gryninimas įvairiais organinių junginių gryninimo metodais.
2. Gautų junginių struktūros patvirtinamos taikant naujausius instrumentinės analizės metodus.

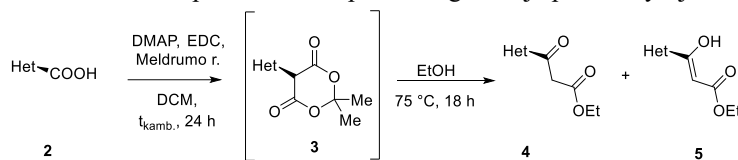
Atliktų cheminių reakcijų eiga buvo tikrinama plonasluoksnės chromatografijos būdu ant aliuminio plokštelės. Junginiai gryninami kolonėlinės chromatografijos būdu.

Junginių cheminei struktūrai patvirtinti buvo atliktos masių spektroskopijos, branduolių magnetinio rezonanso bei IR spektroskopijos analizės. Masių spektrai užregistruoti naudojant Shimadzu LCMS 2020 SQ LC masių spektrometrą (EI, 70 eV). Mėginiai paruošti nedidelius tiriamų medžiagų kiekius (iki 1 mg) ištirpinant 1 ml MeOH arba ACN. BMR spektrai gauti Bruker Avance III spektrometru (400 MHz –  $^1\text{H}$  BMR, 100 MHz –  $^{13}\text{C}$  BMR) esant 25 °C temperatūrai. Ampulės analizei paruošiamos 15–20 mg medžiagos ištirpinant deuteriuotame tirpiklyje (0,5 ml). Infraraudonieji spektrai užrašyti Bruker TENSOR 27 aparatu. Analizei mėginiai buvo supresuoti į tabletes su KBr. Elementinės analizės (C, H, N) atliktos su ExeterAnalytical CE-440 Elemental analizatoriumi mikroanalizės

laboratorijoje. Junginių chiralinis grynumas buvo patikrintas LC-UV metodu, naudojant chiralinę stacionarią fazę turinčias kolonas.

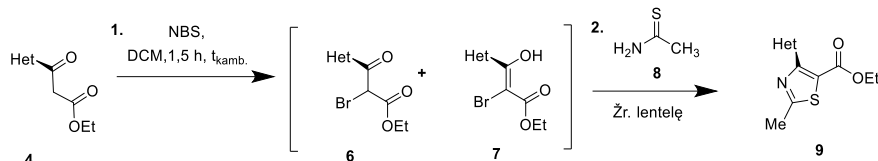
## Rezultatai ir jų aptarimas

Norint atlikti tiazolų sintezę, pirmiausia reikia gauti ketoesterius. Ketoesterių gavimo reakcija vykdoma dvejomis stadijomis. Pirmojoje stadijoje pagal žinomą metodiką [4] – karboksirūgštis veikiama EDC, DMAP ir Meldrumo rūgštimi, reakcija vykdoma DCM 24 h, kambario temperatūroje (*1 schema*). Antroje reakcijos stadijoje, junginys kaitinamas etanolyje 18 h. Išskirtas tikslinis produktas **4** tirpaluose egzistuoja pusiausvyroje su savo enoline forma **5**.



**1 schema** Ketoesterių sintezė

Remiantis *Hantzsch* sintezės metodu, tiazolų sintezei reikalingas halogenintas ketoesteris, todėl vykdomas junginio **4** brominimas (*2 schema*) [1]. Brominimui naudojamas NBS, reakcija vykdoma DCM kambario temperatūroje 1,5 h (*2 schema*).



**2 schema** Tiazolo darinių sintezė

Pagal *Hatzsch* metodą, norint iš  $\alpha$ -brom- $\beta$ -ketoesterio gauti tiazolą, reikalingas tioamidas (*2 schema*). Reakcijų sąlygų optimizavimui buvo pasirinktas paprasčiausias tioamidų homologinės eilės atstovas – tioacetamidas. Reakcijos buvo vykdomos skirtinguose tirpikliuose, keičiamas reakcijos terpės pH, temperatūra, kaitinimo būdas bei reakcijos laikas ( žr. *1 lentelę*). Visų bandymų metu junginiai buvo gryninami kolonėlinės chromatografijos būdu ir pateiktos išskirtų produktų išieigos.

**1 lentelė.** Tiazolo darinių sąlygų optimizavimas

Nr.	Sąlygos	Išieiga
1.	EtOH, 1 h, 100 W, 100 °C, MB	12 %
2.	EtOH, AcOH, 30 min., 50 W, 100 °C, MB	8 %
3.	EtOH, TEA, 1h, 100 W, 100 °C, MB	Nevyko
4.	EtOH, 2 h, 60 °C	8 %
5.	EtOH, 2,5 h, $t_{kamb.}$	19 %
6.	ACN, 2,5 h, $t_{kamb}$	22 %

Padarytos išvados, jog didžiausia produkto išieiga gauta vykdant reakciją acetonitrile 2,5 h, kambario temperatūroje. Optimaliomis sąlygomis buvo atliktos reakcijos su 2 alifatiniais ir 5 aromatiniais tioamidais. Gautų produktų su alifatiniais tioamidais išieigos buvo nuo 2 % iki 22 %. Reakcijos su aromatiniais tioamidais nevyko arba buvo neįmanoma išgryninti tikslinių produktų.

## Išvados

1. Eksperimentiniu tyrimu patvirtinta, kad NBS yra tinkamas halogeninimo agentas  $\beta$ -ketoesterio  $\alpha$  anglies atomo brominimui.

2. Atlikus tyrimą, išsiaiškinta, jog reakcijos vykdymas kambario temperatūroje acetonitrile yra optimalios sąlygos 2,4-dipakeistų tiazolo-5-karboksirūgšties darinių gavimui, nors nagrinėtoje literatūroje reakcijos mišinys yra dažniausiai kaitinimas ir naudojamas etanolis.
3. Vykstant reakcijoms su įvairiais tioamidais optimaliomis sąlygomis, tiazolo dariniai gaunami tik iš alifatinių, o aromatiniams tioamidams šios reakcijos sąlygos yra nepalankios.

## Literatūra

1. Jie Jack Li, E. J. Corey, Name Reactions in Heterocyclic Chemistry II, New Jersey, p. 299, (2011).
2. Wen-Xi Cai, Ai-Lin Liu, Zheng-Ming Li, Wei-Li Dong, Xing-Hai Liu, Na-Bo Sun, Synthesis and anticancer activity of novel Thiazole-5-Carboxamide derivatives. Applied science, **6** (1), (2016).
3. Rama Krishna Yadlapalli, O. P. Chourasia, Madhu Prakash Jogi, Appa Rao Podile, Ramu Sridhar Perali Design, Synthesis and in vitro antimicrobial activity of novel phenylbenzamido-aminothiazole-based azasterol mimics, Medicinal Chemistry Research, **22** (6), p. 2975–2983, (2013).
4. Vida Malinauskienė, Aistė Kveselytė, Karolina Dzedulionytė, Aurimas Bieliauskas, Saulius Burinskas, Frank A. Sløk, Algirdas Šačkus, L-Proline and related chiral heterocyclic amino acids as scaffolds for the synthesis of functionalized 2-amino-1,3-selenazole-5-carboxylates, **54** (4), p. 469-473, (2018).

# SIDABRO-INDŽIO SELENIDO SLUOKSNIŲ SUDARYMAS ARCHITEKTŪRINĖS TEKSTILĖS PAVIRŠIUJE IR TYRIMAS

Lina Jatautė, Valentina Krylova

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254, Kaunas

[lina.sciupakovaite@ktu.edu](mailto:lina.sciupakovaite@ktu.edu)

## Įvadas

Saulės energija yra pripažįstama kaip vienas efektyviausių atsinaujinančios energijos šaltinių, kuris ateityje galėtų pakeisti iškastinį kurą. Manoma, kad iki 2040 metų Saulės energija sudarys daugiau nei 30% visos suvartojamos elektros energijos. Iki šiol Lietuvoje pasiūlytų Saulės elementų efektyvumas labai mažas, todėl darbe pasirinktų naujų hibridinių kompozitų kūrimas tikslu integruoti juos į Saulės elementų modulius yra unikali alternatyva.

Sparčiai populiarėja lengvų, lanksčios struktūros statybų srities techninės tekstilės medžiagų (toliau – architektūrinė tekstilė) panaudojimas naujų statinių statyboje. Architektūrinė tekstilė (AT) – naujos kartos architektūrinė medžiaga, kuri suteikia galimybę papildyti tradicinius architektūrinius sprendimus. Architektūrinė tekstilė PES/PVC pagrindu su kalcio karbonato ( $\text{CaCO}_3$ ) ir titano dioksido ( $\text{TiO}_2$ ) užpildais pasižymi puikiomis mechaninėmis savybėmis: stiprumu, atsparumu tempimui ir glamžymuisi, hidrofobiškumu [1,2], tenkina pastatams keliamus funkcinius, techninius, estetinius ir ekonominius reikalavimus. AT dažniausiai yra dengiamos didelės išorinės pastatų dalys (stogai, fasadai).

Architektūrinės tekstilės padengimas dangomis, kurios skatina Saulės energijos konversiją į elektros energiją, yra perspektyvus, nes leidžia statyti energetiškai efektyvius statinius, mažinti gamybos kaštus. Dangų formavimui dažniausiai pasirenkamos neorganinėmis puslaidininkinės medžiagos. Sudėtiniai I-III-VI<sub>2</sub> tipo puslaidininkiai lyginant su paprastaisiais puslaidininkiais turi privalumų tarp fotovoltinių medžiagų dėl platesnio fizinių, optinių ir elektrinių savybių diapazono. Trinariai I-III-VI<sub>2</sub> chalkopirito tipo junginiai turi platų praktinį pritaikymą, nes turi didelį absorbcijos koeficientą, yra termostabilūs [3], jų draudžiamosios energijos juostos plotis kinta nuo 0,8 iki 2,0 eV, kadangi, priklausomai nuo sintezės sąlygų, jie gali būti tiek n, tiek ir p tipo puslaidininkiais [4]. Palyginti su  $\text{CuInSe}_2$ , darbų, skirtų fotovoltiniuose ir optoelektroniniuose prietaisuose naudojamo  $\text{AgInSe}_2$  [5] nusodinimui ir savybių tyrimui, yra nedaug. Būtent architektūrinės tekstilės kombinacija su neorganinėmis puslaidininkėmis medžiagomis yra sprendžiamų uždavinių originalumas.

Darbo tikslas – sidabro-indžio selenido sluoksnių nusodinimas architektūrinės tekstilės paviršiuje ir gauto kompozito tyrimas. Kompozitų sintezei pasirinktas nebrangus cheminio nusodinimo metodas, kuris gali būti lengvai pritaikomas ir pramoninėse technologijose.

## Tyrimo objektas ir metodika

Darbo tikslui pasiekti architektūrinės tekstilės paviršiuje sidabro-indžio selenido sluoksniui sudaryti pasirinktas paprastas, pigus ir efektyvus cheminio nusodinimo būdas. Architektūrinės tekstilės techniniai duomenys pateikti 1 lentelėje, AT/sidabro-indžio selenido kompozitų sudarymo eksperimento sąlygos – 2 lentelėje.

**1 lentelė.** Architektūrinės tekstilės techniniai duomenys

Verpalai	Pynimas	Danga	Užpildas	Storis, mm	Tankis, g/mm <sup>2</sup>
PES	Lygus (2x2)	PVC	Baltas	0,53	640

Tyrimams naudota PES/PVC architektūrinė tekstilė. Eksperimentams naudoti AT bandiniai, kurių matmenys yra 70×15 mm. Bandinių mechaniniam apdorojimui buvo panaudotas skirtingo grūdėtumo švito popierius (NR180 ir NR80).

Mechaniškai šiurkštintų AT bandinių ėsdinimui buvo naudojamas 90±1 °C temperatūros 20 % KOH tirpalas [6]. Ėsdinimo trukmė 100 min. Po to AT bandiniai sukabinti ant ebonito dangtelyje įtvirtintų stiklinių kabliukų. Jiems palaikyti vertikaloje padėtyje pakabinami stikliniai svareliai. Po to jie paeiliui buvo merkami į tris reakcijos inde esančius tirpalus. AT/Se-Ag-In kompozitai sudaryti trimis etapais:

1. Pirmajame etape AT bandiniai įmerkti į reakcijos indą, užpildytą H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> ir Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> tirpalais. Tirpalo temperatūra 20±1 °C. Gauti AT/Se bandiniai.

2. Antrajame etape AT/Se bandiniai įmerkti į reakcijos indą, užpildytą AgNO<sub>3</sub> tirpalu. Tirpalo temperatūra 20±1 °C. Gauti AT/Se-Ag bandiniai.

Chalkogeninimo ir sidabravimo etapai sudarė vieną nusodinimo ciklą. Ciklų skaičius kito nuo 1 iki 6 [7].

3. Trečiajame etape AT/Se-Ag bandiniai įmerkti į reakcijos indą užpildytą In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tirpalu. Tirpalo temperatūra 20±1 °C. Gauti AT/Se-Ag-In kompozitai.

**2 lentelė.** Kompozitų sudarymo eksperimento suvestinė lentelė ir bandinių žymėjimas

Bandinių eksponavimo 0,3 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /0,2 M H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> (2:1) tirpale trukmė, h	Bandinių eksponavimo 0,1 M AgNO <sub>3</sub> tirpale trukmė, h	Bandinių eksponavimo 0,1 M In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> tirpale trukmė, min	Bandinio numeris
2 (1x2)	2 (1x2)	10	1
4 (2x2)	4 (2x2)	10	2
6 (3x2)	6 (3x2)	10	3
8 (4x2)	8 (4x2)	10	4
10 (5x2)	10 (5x2)	10	5
12 (6x2)	12 (6x2)	10	6

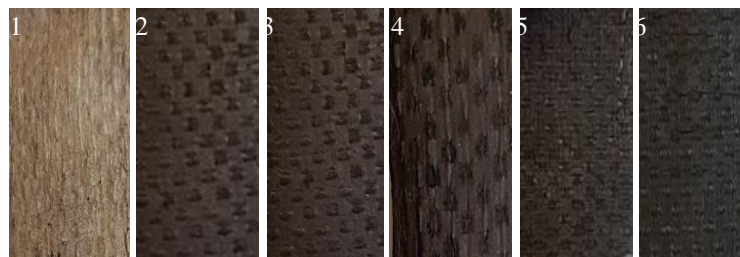
Po kiekvieno etapo bandiniai buvo išdžiovinami ore, po to 24 val. laikomi eksikatoriuje virš iškaitinto CaCl<sub>2</sub> ir pasveriami analitinėmis svarstyklėmis (Kern) 1·10<sup>-4</sup> g tikslumu.

Gautų kompozitų fazinei sudėčiai nustatyti buvo taikoma rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (automatinis rentgeno spindulių difraktometras D8 DISCOVER Bruker, 0.02 mm Ni filtras, CuKα spinduliuotė (λ = 0.154178 nm)).

## Rezultatai ir jų aptarimas

### Bandinių paviršiaus vizualinis įvertinimas

Iš gautų bandinių paviršiaus nuotraukų (1 pav.) matyti, jog sudarytų AT/Se-Ag-In kompozitų spalva nevienoda: didėjant ciklų skaičiui, ji kinta nuo šviesiai rudos (1 pav. 1) iki tamsiai rudos (1 pav. 2-4) ir juodos (1 pav. 5-6). Didėjant ciklų skaičiui didėja ir nusodinto sluoksnio tolygumas.



**1 pav.** AT/Se-Ag-In bandinių nuotraukos: 1 – po 1 ciklo; 2 – po 2 ciklų; 3 – po 3; 4 –po 4 ciklų; 5 – po 5 ciklų; 6 – po 6 ciklų

## AT/Ag-In-Se kompozitų masės pokyčio tyrimas

Masės pokytis nustatytas pasveriant analitinėmis svarstyklėmis prieš tai išdžiovinus bandinius iki pastovios masės. Svėrimo tikslumas  $1 \cdot 10^{-4}$  g.

Masės pokytis apskaičiuotas pagal formulę:

$$\Delta m = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\% ; \quad (1)$$

čia  $\Delta m$  – masės pokytis, g; %

$m_0$  – pradinio bandinio masė, g;

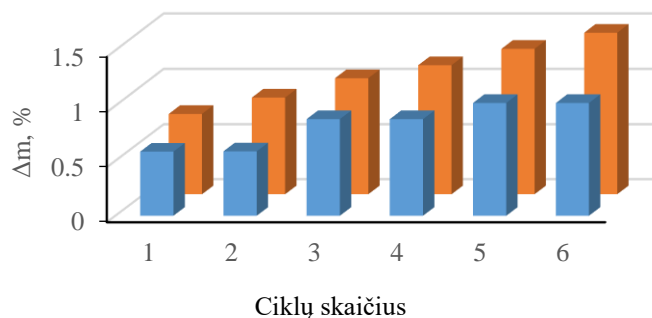
$m$  – kompozito bandinio masė, g.

AT/Se-Ag-In kompozitų masės pokyčio priklausomybė nuo sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiaus pateikta 3 lentelėje.

**3 lentelė.** AT/Se-Ag-In kompozitų masės pokytis

Ciklų skaičius	1	2	3	4	5	6
AT-Se masės pokytis, %	0,5841	0,5861	0,8792	0,8795	1,0250	1,0252
AT/Ag-In-Se masės pokytis, %	0,7300	0,8783	1,0530	1,1700	1,3179	1,4630

Grafinė AT/Se-Ag-In bandinių masės pokyčio priklausomybė nuo sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiaus pateikta 2 paveiksle.



**2 pav.** AT-Se (mėlynos spalvos stulpeliai) ir AT/Se-Ag-In (oranžinės spalvos stulpeliai) kompozitų masės pokyčio priklausomybė nuo kompozitų sudarymo ciklų skaičiaus

Iš apskaičiuoto masės pokyčio nustatyta, kad AT/Se-Ag-In kompozitų sudarymo ciklų skaičiui didėjant, sidabro-indžio selenido kiekis AT matricoje proporcingai didėja.

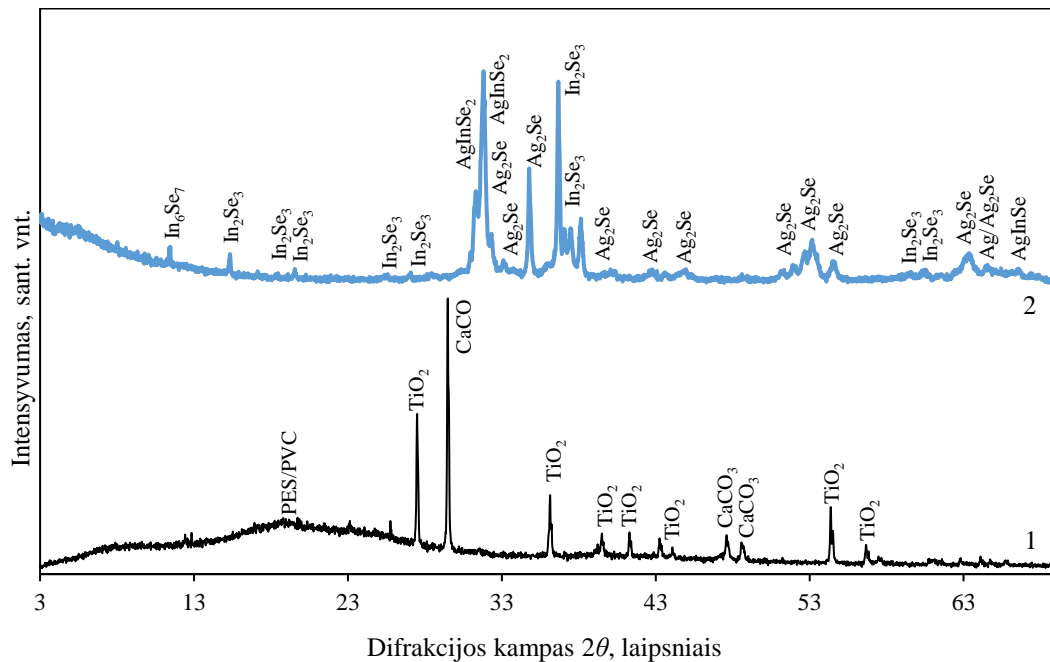
## Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

3 paveiksle pateiktos pradinės architektūrinės tekstilės (3 pav. 1 kreivė) ir sidabro-indžio selenido sluoksniu (3 pav. 2 kreivė) rentgenogramos.

Literatūros duomenimis poliesteriui būdingos trys rentgeno difrakcijos smailės ties  $2\theta = 21,0^\circ$ ,  $22,0^\circ$  ir  $24,5^\circ$ , o PVC būdingos dvi rentgeno difrakcijos smailės ties  $2\theta = 17,70^\circ$  ir  $24,70^\circ$ . Iširtos architektūros tekstilės atveju (3 pav. 1 kreivė) nurodytame intervale neužregistruotos jokios difrakcijos smailės. Galima daryti išvadą, kad abu polimerai iš

esmės yra amorfiniai, todėl rentgeno spinduliuotės difrakcijos kreivėje stebima PES/PVC polimerams priskirtina viena plati smailė ties  $2\theta = 18,50^\circ$ . Tai gali būti paaiškinama tuo, kad PES/PVC kiekis palyginti nedidelis, lyginant su neorganiniais užpildais. Visos kitos difrakcijos smailės priskirtos AT užpildams. Smailės ties  $2\theta = 27,51^\circ, 36,14^\circ, 41,32^\circ, 54,42^\circ$  ir  $56,72^\circ$  priskiriamos  $\text{TiO}_2$  (JCPDF No. 84-1284), o smailės ties  $2\theta = 29,59^\circ, 39,53^\circ, 43,29^\circ, 47,65^\circ$  ir  $48,61^\circ$  (3 pav. 1 kreivė) priskirtos  $\text{CaCO}_3$  (JCPDF No. 72-1651).

Sidabro-indžio selenido sluoksnio rentgenogramoje (3 pav. 2 kreivė) identifikuotos  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (JCPDF No. 24-1041) būdingos smailės ties  $2\theta = 32,67^\circ, 33,43^\circ, 41,34^\circ, 42,88^\circ, 43,60^\circ, 48,61^\circ, 51,98^\circ, 53,23^\circ, 54,54^\circ, 63,35^\circ, 64,51^\circ$ . Taip pat identifikuotos  $\text{In}_2\text{Se}_3$  būdingos smailės (JCPDF No. 72-1469), kurios yra ties  $2\theta = 15,32^\circ, 17,15^\circ, 18,45^\circ, 29,34^\circ, 36,66^\circ, 60,51^\circ$ , bei  $\text{AgInSe}_2$  būdingos (JCPDF No. 22-1332) intensyvios smailės ties  $2\theta = 31,18^\circ, 31,27^\circ$ . Be to, yra identifikuota neintensyvi elementinio seleno (JCPDF No. 83-2438) smailė ties  $2\theta = 54,21^\circ$  ir  $\text{In}_6\text{Se}_7$  (JCPDF No. 25-385) smailė ties  $2\theta = 11,42^\circ$ .



**3 pav.** Rentgeno spinduliuotės difrakcijos kreivės: 1 – pradinė AT; 2 – sidabro-indžio selenido sluoksnio, gauto po šešių nusodinimo ciklų

### Išvados

1. Sudarytų AT/Se-Ag-In kompozitų spalva didėjant ciklų skaičiui kinta nuo šviesiai rudos iki juodos; didėja nusodinto sluoksnio tolygumas.
2. Pagal bandinių masės pokytį nustatyta, kad AT/Se-Ag-In kompozitų sudarymo ciklų skaičiui didėjant, sidabro-indžio selenido kiekis AT matricoje proporcingai didėja.
3. Rentgenogramoje identifikuotos  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{AgInSe}_2$  ir  $\text{In}_2\text{Se}_3$  būdingos smailės rodo, kad susidariusio sluoksnio struktūra yra kristalinė. Gauti rentgeno difrakcinės analizės rezultatai patvirtina, kad PES/PVC architektūrinės tekstilės bandinius veikiant  $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ , o po to  $\text{AgNO}_3$  ir  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  tirpalais, jų paviršiuje formuojasi mišrus sidabro-indžio selenido sluoksnis.

### Padėka

Autoriai dėkoja Lietuvos mokslo tarybai už finansinę paramą (projekto Nr. 09.3.3-LMT-K-712-10-0121).

## Literatūra

1. A. Ritter, Architectural Applications of Smart Textiles, Multidisciplinary Know-How for Smart-Textiles Developers, p. 468-488 (2013).
2. N. Chen, W. Chaoying, Y. Zhang, Y. Zhang, Effect of Nano-CaCO<sub>3</sub> on Mechanical Properties of PVC and PVC/Blendex blend, Polymer Testing, p. 169-174 (2004).
3. D. Pathak, R. K. Bedi Effect of Substrate Temperature on the Structural, Optical, and Electrical Properties of Silver-indium-selenide Films Prepared by Using Laser Ablation, Journal of the Korean Physical Society, 836-841 (2010).
4. C. M. Joseph, C.S. Menon, Electrical conductivity, optical absorption and structural studies in AgInSe<sub>2</sub> thin films, Semicond. Sci. Technol. 1668-1672 (1996).
5. H. Matsuo, K. Yoshino, T. Ikari, Preparation of AgInSe<sub>2</sub> thin films grown by vacuum evaporation method, 2644-2647 (2006).
6. M. Rudzinskaja, V. Krylova. Surface modification of architectural textile for optimization of the adhesion to silver selenide. St. Conf. "Chemija ir cheminė technologija", 18 May, Klaipėda, Lithuania, 173-176 (2018).
7. M. Rudzinskaja; V. Krylova. Architectural textile etching and investigation of its suitability for Ag<sub>2</sub>Se semiconductor film deposition. St. Conf. "Matematika ir gamtos mokslai: teorija ir taikymai", 19 April, Kaunas, Lithuania, 34-35 (2018).

# BIODYZELINO GAMYBA IR SAVYBIŲ TYRIMAS

Gintarė Jurčytė, vad. Rasa Majauskienė

Klaipėdos universitetas, Inžinerijos katedra, Bijūnų g. 17, Klaipėda, LT-91225

[jurcyte.gintare@gmail.com](mailto:jurcyte.gintare@gmail.com)

## Įvadas

Senkant naftos ištekliams ir augant jų kainoms, pasaulyje imta intensyviai domėtis atsinaujinančiųjų energijos išteklių panaudojimo galimybėmis. Transporto sektoriuje vis daugiau naudojama biodegalų, kurių tam tikro kiekio įterpimas į degalus tapo privalomas Europos Sąjungos (ES) šalyse ir reglamentuojamas atitinkamais degalų standartais. [1,2]. Biodyzelino gamyba iš atliekų (panaudoto aliejaus) sprendžia tris problemas susijusias su ekonomika, aplinka ir atliekų tvarkymu. Kiekvienais metais kuriamos vis geresnės technologijos, kurios leidžia kokybiškai perdirbti panaudotą aliejų į biodyzeliną. Biodyzelino gamyba iš panaudoto aliejaus turi didelį pranašumą kainos atžvilgiu. [3].

Darbo tikslas – įvertinti biodyzelino gamybos sąlygų įtaką biodyzelino išeigai bei kokybės rodikliams.

Darbo uždaviniai:

Pagaminti riebalų rūgščių etilo esterį (RREE) bei nustatyti etanolio kiekio ir reakcijos laiko įtaką biodyzelino, pagaminto iš panaudoto aliejaus, kiekiui.

Ištirti ir išanalizuoti pagaminto biodyzelino kokybės rodiklius.

## Tyrimo objektas ir metodika

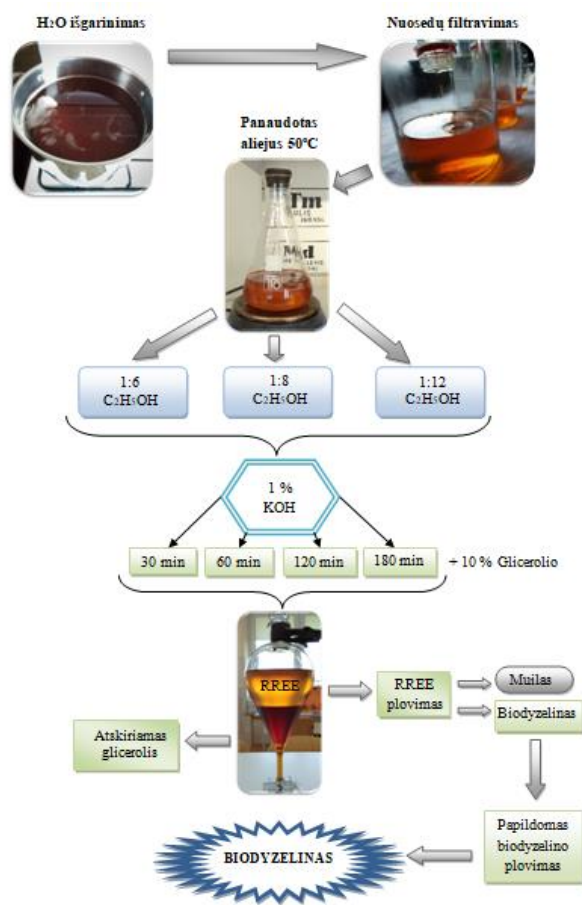
Ekspimento metu buvo pagaminta 12 skirtingų mėginių naudojant skirtingus aliejaus ir etanolio molių santykius (1:6; 1:8; 1:12) ir keičiant reakcijos atlikimo trukmę (30, 60, 120, 180 min).

Biodyzelinas gaminamas naudojant:

1. Panaudotą aliejų;
2. Etilo alkoholį ( $C_2H_5OH$ );
3. Kalio šarmą (KOH);
4. 5 % orto fosforo rūgštį ( $H_3PO_4$ ).

Prieš pradėdant biodyzelino gamybą (1 pav.), panaudotas aliejus buvo išvalytas t.y. 60 min kaitinamas, kad išgaruotų susikaupęs vanduo taip pat nufiltruojamas, nuo sudegusių maisto likučių. Pirmiausia (250 ml) panaudotas aliejus buvo pašildytas iki  $50\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros 500 ml kūginėje kolboje. Kol aliejus šildomas, 1 % KOH nuo aliejaus tūrio ištirpinamas etilo alkoholyje.

Susidaręs kalio alkoholiatas supilamas į pašildytą aliejų ir toliau kaitinamas iki  $68\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros. Skirtingų molių mišiniai buvo kaitinami 30, 60, 120 ir 180 min ant magnetinės maišyklės  $750\text{ min}^{-1}$  sūkių dažniu. Likus kelioms minutėms iki šildymo pabaigos supilamas glicerolis (10 % nuo viso mišinio tūrio), tam kad palengvintų fazių atsiskyrimo procesą. Gauta emulsija supilama į 500 ml talpos dalinamąjį piltuvą ir paliekama 24 valandoms nusistovėti. Sluoksnių atsiskyrimas buvo puikiai matomas po kelių minučių. Dėl skirtingų glicerolio ir esterio tankių fazės atsiskiria, apatinis glicerolio sluoksnis nuleidžiamas per dalinamąjį piltuvą, o likęs viršutinis sluoksnis (esteris) plaunamas šiltu parūgštintu distiliuotu vandeniu (5 % orto fosforo rūgštimi), kad išsiplautų katalizatoriaus ir glicerolio likučiai bei muilai.



1 pav. Biodyzelino gamybos schema

Atlikus gamybą buvo nustatyta gautų produktų išėigos priklausomybė nuo etanolio kiekio panaudotame aliejuje bei reakcijos laiko. Eksperimento metu buvo nustatomi gautų esterių kokybės parametrai:

- Tankis (esant 15 °C, kg/m<sup>3</sup>);
- Klampa (esant 40 °C, mm<sup>2</sup>/s);
- Sulfatuotų pelenų kiekis (masės %);
- Vandens kiekis (mg/Kg);
- Pliūpsnio temperatūra (°C).

Gauti rezultatai lyginami tarpusavyje pagal reakcijos atlikimo laiką ir etanolio koncentraciją mišinyje. Taip pat su LST EN 14214:2014 standarte nurodytų parametų reikalavimais.

## Rezultatai ir jų aptarimas

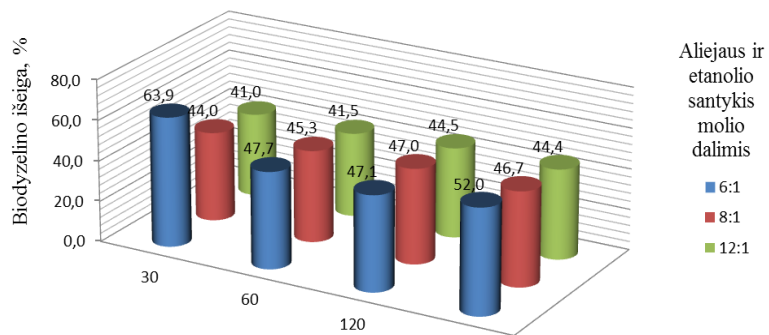
Išėigos priklausomybė procentais nuo etanolio koncentracijos aliejuje ir reakcijos laiko pavaizduota 2 paveiksle.

Nustatyta, jog esant reakcijos laikui 30 min, mažinant etanolio koncentraciją aliejuje biodyzelino išėiga didėjo. Sumažinus etanolio ir aliejaus molinį santykį nuo 12:1 iki 8:1, RREE išėiga padidėjo 3 %, o sumažinus molinį santykį iki 6:1, išėiga dar padidėjo 19,9 %. Matyti, kad didžiausias išėigos pokytis vyko tarp 6:1 ir 8:1 molinių santykių.

Esant reakcijos laikui 60 min taip pat matomas didesnis biodyzelino augimas tarp 6:1 ir 8:1 molinių santykių, tačiau palyginus su 30 min reakcijos trukme (6:1 molinius santykius) išėiga sumažėjo 16,2 %. Mėginiai, gauti vykdant reakcijos laiką 60 ir 120 min, skyrėsi labai mažu intervalu 41,5-47,7 %.

Ilginant esterifikacijos trukmę pastebimi stabilesni išėigos rezultatai, prie 120 min 6:1 ir 8:1 molinių santykių išėiga skyrėsi tik 0,1 %, o esant 12:1 – 3,4%. Esant reakcijos trukmei 180 min didžiausia išėiga susidarė esant 6:1 moliniam santykiui 52 %. Didinant molinį santykį iki 8:1, išėiga sumažėjo 5,3 % bei dar padidinus iki 12:1, sumažėjo 7,6 %.

Apibendrinus gautus rezultatus galima teigti, jog riebalų rūgščių etilo esterio gamyba iš atliekos (panaudoto aliejaus) jį peresterinant etanolio yra nenusėjamasis ir sudėtingas procesas dėl neaiškių panaudoto aliejaus stuktūros pakitimų bei didelio etanolio ir aliejaus molinių santykių. Pagal gautus duomenis didžiausią biodyzelino išėigą duoda mažiausias etanolio ir aliejaus molinis santykis 6:1 bei 30 minučių trunkanti reakcija.



2 pav. Biodyzelino išėigos priklausomybė nuo etanolio koncentracijos ir reakcijos laiko

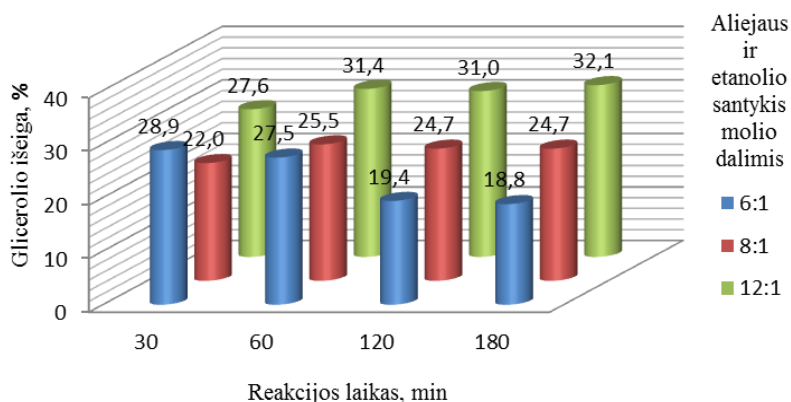
Bandymo metu gaminant biodyzeliną susidarė pašalinis produktas – glicerolis. Glicerolis gaunamas po esterifikacijos reakcijos atsiskuoksniačius esterio bei glicerolio fazėms. Teoriškai glicerolio susidaro apie 10 %, tačiau atlikto ekperimento rezultatai rodo ką kitą. Gauti duomenys pavaizduoti 3 pav.

Mėginiuose, kuriuose etanolio ir aliejaus santykis buvo 6:1, glicerolio kiekis siekė iki 28,9 % nuo pradinio mišinio tūrio, o ilginant reakcijos laiką glicerolio išeiga palaipsniui mažėjo. Reakcijos laikui pasiekus 180 min glicerolio kiekis sumažėjo 10,1 %.

Pasirinkus 8:1 etanolio ir aliejaus santykį matyti, jog glicerolio išeigos priklausomybė nuo laiko skiriasi nežymiai, esant 30 min išeiga siekė 22 %, po valandos 25,5 %, o esant 120 min ir 180 min reakcijos laikui išeiga išliko pastovi 24,7 %.

Didinant etanolio ir aliejaus molinį santykį iki 12:1, pastebimas glicerolio kiekio augimas ilginant reakcijos trukmę. Nuo 30 min iki 180 min glicerolio kiekis padidėjo nuo 27,6 % iki 32,1 %.

Apibendrinant galima pasakyti, kad pasirinktas per didelis etanolio ir aliejaus molinis santykis biodyzelinui gauti išskiria didžiausius glicerolio kiekius, todėl vertėtų pašalinį produktą panaudoti, pavyzdžiui: perdirbti į mineralinius priedus, kombinuotus pašarus ir kt. Ištirti biodyzelino kokybės parametrai pateikti 1 lentelėje. Pagaminto biodyzelino tankio savybės buvo nustatomos remiantis LST EN ISO 3675:1999 standartu.



**3 pav.** Glicerolio išeigos priklausomybė nuo etanolio koncentracijos ir reakcijos laiko

**1 lentelė.** Biodyzelino parametrai

Aliejaus ir etanolio molinis santykis	Reakcijos laikas, (min)	Tankis (kg/m <sup>3</sup> , 15 °C)	Kinematinė klampa (esant 40 °C, mm <sup>2</sup> /s)	Sulfatuotų pelenų kiekis (masės %)	Vandens kiekis (mg/Kg)	Plūpsnio temperatūra (°C)
6:1	30	880	5,16*	0,036*	229	118*
	60	881	4,81	0,034*	222	117*
	120	879	4,80	0,024	210	117*
	180	879	4,77	0,019	200	115*
8:1	30	880	5,21*	0,020	274	134
	60	880	4,79	0,019	265	132
	120	878	4,75	0,016	251	129
	180	877	4,55	0,011	245	129
12:1	30	881	4,83	0,019	309	143
	60	880	4,82	0,010	300	141
	120	880	4,74	0,006	291	140
	180	879	4,55	0,005	288	127

\* neatitinka kokybės reikalavimų.

Remiantis biodyzelino kokybės reikalavimais tankio ribinė vertė esant 15 °C turi atitikti 860-900 kg/m<sup>3</sup>. Visi gauti tankio rezultatai atitinka biodyzelino kokybės reikalavimus. Akivaizdu, kad etanolio kiekis aliejuje neturi didelės įtakos pagaminto biodyzelino tankiams, nes tankio rezultatai labai panašūs. Iš lentelės matyti, jog tankio mažėjimas priklauso nuo reakcijos laiko, kuo jis ilgesnis tuo tankio rezultatai mažesni.

Mėginių kinematinei klampai įvertinti buvo pasirinktas LST EN ISO 3104 standartas. Pagal LST EN 14214:2014 standartą, klampos riba 3,5-5,0 mm<sup>2</sup>/s, esant 40 °C temperatūrai. Išmatavus visų mėginių kinematinės klampas matyti, jog ne visi riebalų rūgščių etilo esteriai atitinka standarto reikalavimus. Standarto reikalavimų neatitinka gauti RREE mėginiai gaminti 6:1 ir 8:1 moliniais santykiais bei atliekant reakciją 30 min atitinkamai mėginių klampumas yra 5,16 ir 5,21 mm<sup>2</sup>/s. Klampumo reikalavimų neatitinkantis biodyzelinas negali būti naudojamas automobiliuose, nes gali užkimšti filtrus, tačiau tokį esterį galima maišyti su įprastu dyzeliniu kuru. Matomos dvi tendencijos, jog kinematinis klampumas akivaizdžiai mažėja ilginant reakcijos trukmę bei nežymiai klampumas mažėja didinant etanolio kiekį mėginyje.

Susikauptų pelenų kiekis mechanizme didina nuodegų kiekį bei skatina cilindro išdylimą, todėl sulfatuotų pelenų kiekis griežtai reglamentuojamas LST EN 14214:2014 standarte, kurio reikšmė negali viršyti 0,02 masės procentų. Nepaisant to, kad biodyzelininis kuras yra biologinės kilmės vistiek negali viršyti pelenų nurodytos normos. Iš pateiktų rezultatų matomas nuoseklus pelenų kiekio mažėjimas, didinant etanolio molinį kiekį bei ilginant reakcijos laiką. Iš visų gautų rezultatų tik du mėginiai neatitinka standarte nurodytų kokybės normų, kai pasirinktas mažiausias etanolio ir aliejaus molinis santykis 6:1 bei 30 min ir 60 min reakcijos laikas.

Remiantis LST EN ISO 12937:2002 standartu buvo nustatyti RREE mėginių vandens kiekiai, naudojant kulonometriniu titravimo metodu pagal Karlą Fišerį. Vandens kiekis reglamentuojamas EN SIO 14214:2014 standarte, kurio gali būti iki 500 mg/kg. Iš pateiktų rezultatų pastebima, kad gauti vandens kiekio rezultatai neviršija standarto normų. Taip pat galima pastebėti dvi vandens kiekio kitimo tendencijas:

- vandens kiekis esteryje mažėja ilginant reakcijos trukmę. Didžiausi vandens kiekiai gauti esant 12:1 moliniam santykiui, kai reakcijos laikas 30 min.
- vandens kiekis didėja didinant etanolio kiekį aliejuje. Vandens kiekis mėginiuose daugiausiai padidėjo vykdant reakciją 180 min bei didinant etanolio koncentraciją aliejuje, etanolio koncentraciją pakėlus nuo 6:1 iki 12:1 vandens kiekis pakilo 88 mg/kg.

Pliūpsnio tyrimo rezultatai buvo atlikti remiantis LST EN ISO 2719:2016 standartu. Pagal LST EN ISO 14214 standartą biodyzelino pliūpsnio temperatūra negali būti mažesnė, nei 120 °C temperatūros. Matyti, kad pagamintas esteris naudojant mažiausią kiekį alkoholio t.y. 6:1 etanolio ir aliejaus molinis santykis, neatitinka kokybės reikalavimų (trūksta nuo 2-5 °C), kad pasiekti minimalią reikalaujamą temperatūrą. Pastebima, kad pliūpsnio temperatūra didėja didinant etanolio kiekį aliejuje, bei mažėja ilginant reakcijos trukmę. Gauta didžiausia pliūpsnio temperatūra 143 °C esant 30 min reakcijos laikui bei 12:1 moliniam santykiui. Ilginant reakcijos laiką pliūpsnio temperatūra nukrito vos kelis laipsnius.

## Išvados

1. Tiriant RREE išeigos priklausomybę nuo reakcijos laiko ir naudoto etanolio kiekio nustatyta, jog didžiausia išeiga gaunama esant etanolio ir aliejaus moliniam santykiui 6:1 ir 30 min reakcijos laikui. Panaudojus didesnius etilo alkoholio kiekius išeiga nežymiai.
2. Nustatyta, jog visų bandinių tankiai atitiko standarte numatytas normas, reikšmės svyravo nuo 877 iki 881 kg/m<sup>2</sup>. Tiriant klampumą, standarto reikalavimų neatitiko tik du mėginiai, kurie buvo gaminti 6:1 ir 8:1 moliniais santykiais 30 min. Pastebėta, jog mėginių klampumas palaiapsniui mažėja ilginant reakcijos trukmę. Klampumas svyravo nuo 4,55 iki 5,21 mm<sup>2</sup>/s. Bandiniuose esantis vandens kiekis neviršijo standarte numatytų normų (500 mg/kg).
3. Ištirta, jog sulfatuotų pelenų kiekį (0,02 masės %) viršijo mėginiai gaminti 6:1 etanolio ir aliejaus moliniu santykiu, kai reakcijos laikas 30 ir 60 min. Mėginiai gaminti prie visų reakcijos laikų (30, 60, 120, 180 min)

su mažiausiu etanolio ir aliejaus moliniu santykiu neatitinko pliūpsnio temperatūros, tačiau buvo artimos minimaliai reikšmei (min 120 °C) nurodytai standarte.

4. Pagal gautus rezultatus, galime teigti, jog kokybiškiausias biodyzelinas (pagamintas iš panaudoto aliejaus), kurio etanolio ir aliejaus moliniai santykiai 8:1 bei 12:1, reakcijos laikai 30, 60, 120, 180 min. Kiti pagaminti mėginiai negali būti naudojami automobiliuose dėl kokybės standartų neatitikimo.

#### **Literatūra**

1. Katinas V., Savickas J. 2012. Biodegalų gamybos ir vartojimo plėtros Lietuvoje įvertinimas. Kaunas: Lietuvos energetikos institutas. T. 58, Nr. 2, p. 77-85.
2. Makarevičienė V., Gumbytė M., Janulis P., Striūgas N., Šlančiauskas A. 2010. Techninio glicerolio naudojimas skystojo kuro gamybai. Kaunas: Lietuvos energetikos institutas. T. 56, Nr. 1, p. 34-39.
3. Refaat. 2010. Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering. Review Paper. Volume 7, Issue 1, p. 183-213.
4. Barkauskas V., Mickevičius V., Miknius L. 2011. Naftos ir jos produktų analizė. Technologija, Kaunas, 80 p.

# POLIAMIDO 6 PAVIRŠIAUS PARUOŠIMAS KADMIO TELŪRIDO SLUOKSNIŲ SUDARYMUI

Linus Kapočius<sup>1</sup>, Gintarė Garlaitė<sup>1</sup>, Skirma Žalėnienė<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kauno Technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, 50254, Kaunas  
[l.kapocius@ktu.edu](mailto:l.kapocius@ktu.edu)

## Įvadas

Vienos iš rinkoje populiariausių kadmio telūrido plonasluoksnių plėvelių fotoelektrinės sistemos nusileidžia tik monokristalinio silicio fotoelektriniams moduliams (FEM). CdTe chemiškai inertiškos medžiagos pagrindinės savybės yra jos draustinės juostos plotis, kuris nulemia fotovoltinės konversijos didelę efektyvumo vertę 1,45 eV, o jo optinis sugerties koeficientas yra 104–105 cm<sup>-1</sup>. Plėvelės, kurių storis maždaug 2 mikrometrai, sugeria beveik 100% saulės spinduliuotės [1]. CdTe plėvelės yra vienos iš pirmaujančių rinkoje lyginant jų kainą ir efektyvumą [4]. Dėl šių plonasluoksnės plėvelės savybių yra ieškoma naujų nusodinimo būdų, kad polimerinis paviršius pasidengtų kuo tolygiau CdTe sluoksniu. Šiame straipsnyje mes aptariame CdTe plėvelės nusodinimo efektyvumą ant PA 6 paviršiaus, jį šiurkštinant cheminiais ir fizikiniais būdais, didinant teigiamą paviršiaus energiją ir tokiu būdu didinant CdTe plėvelės padengiamąjį plotą ir elektromagnetinės (EM) spinduliuotės absorbcija.

Teigiamoji sąveikos energija (laisvoji Gibso energija) yra viena iš pagrindinių charakteristikų, nusakanti medžiagos, kaip adhezivo, panaudojimo galimybes pramonėje. Teigiamąją sąveikos energiją kietose kūnuose apibūdina vilgymo kampas. Šis kampas yra pagrindinis parametras, nusakantis lašo formą (t.y. skysčio paviršinę įtęptį) ir kietosios medžiagos adsorbcinę gebą. Šiame darbe nagrinėsime PA 6 plokštelės teigiamąją sąveikos energiją, kadangi poliamidiniai pluoštai pasižymi savo ypač dideliu mechaniniu patvarumu, maža šiluminio laidžio verte. Būtent dėl to poliamidai yra plačiai naudojami įvairių plastikų, pluoštinių medžiagų gamyboje. Tam, kad būtų galima šį pluoštą naudoti plonasluoksnių plėvelių gamyboje, - jį būtina modifikuoti t.y. padidinti teigiamąją sąveikos energiją jo paviršiuje su vilgomais skysčiais.

Teigiamoji sąveikos energija labai priklauso nuo paviršiaus šiurkštumo ir cheminės struktūros. Pakeitus vieną iš šių parametru – keisis ir vilgymo kampas, o tuo pačiu medžiagos savybė drėkti. Polimerų paviršiai gali būti lengvai modifikuoti mechaniškai ar cheminėmis medžiagomis. Tai lemia kietosios fazės paviršiuje esančių dalelių struktūriniai pakitimai. Po šių konkrečių pakitimų teigiamoji sąveikos energija gali kisti t.y. medžiagos paviršiaus hidrofiliškos savybės gali sustiprėti ar susilpnėti.

Darbo tikslas – Parinkti optimalias poliamido 6 paruošimo sąlygas CdTe sluoksnių jo paviršiuje sudarymui.

## Tyrimo objektas ir metodika

Šiame darbe naudota 500 μm storio ir 1,13 g/cm<sup>3</sup> tankio poliamido 6 (PA) plėvelė („Ensinger“, Vokietija). Plėvelė sukarpoma 15x70 mm gabalėliais ir iki sekančio bandymo ar analizės ne trumpiau kaip 24 valandas laikomi kambario temperatūroje, eksikatoriuje (santykinis drėgnumas – 25 %) virš iškaitintų kalcio chlorido granulių.

Tirpalams gaminti buvo naudojamas distiliuotas vanduo, labai grynai, chemiškai grynai bei analitiškai grynai reagentai ir fiksanalai.

Kalio telūropentatonatas (K<sub>2</sub>TeS<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O) buvo sintetinamas pagal [Error! Reference source not found.] darbe nurodyta metodiką. Susintetinta druska laikoma tamsoje, 1 °C temperatūroje, eksikatoriuje virš koncentruotos sulfato rūgšties (santykinis drėgnumas – 20 %).

PA 6 vilgumo kampas išmatuotas tensiometru Theta Lite Optical Tensiometer TL100, Sensilės lašo metodu.

Chalkogenintų PA 6 plėvelių absorbcinė spektrinė analizė ultravioletinėje regimojoje, UV-R (200–700 nm), spektro srityje atlikta spektrofotometru *Spectronic<sup>R</sup> Genesys<sup>TM</sup>*.

## Rezultatai ir jų aptarimas

Poliamidai yra plačiai naudojami polimerai inžinerijoje, turintys daug pritaikymo sričių įvairiose pramonės

šakose tokiose kaip tekstilė, lynų gamyba, struktūriniai ir mechaniniai komponentai, adhezyvai. Poliamidai yra sudaryti iš pasikartojančių amido grupių makromolekulinių grandinių [4].

Poliamidas 6 yra alifinatinis, pasižymintis pusiau hidrofilinėmis savybėmis polimeras. Jo monomeras sudarytas iš dvejų polinių grupių amido ir karboksi. Dėl šių funkcinių grupių makromolekulės tarpusavyje gali sudaryti vandenilinius ryšius, kurie suteikia aukštą tempiamąjį stiprį [5]. Makromolekulės erdvėje stengiasi išsidėstyti taip, kad galėtų sudaryti, kuo daugiau vandenilinių ryšių [6]. Tačiau polinė grupė sukelia ir problemą – higroskopiškumą [7]. Hidrofilinės PA 6 savybės lemia ir tai, kad makromolekulės gali sąveikauti su aplinkoje esančiais junginiais. Pvz; drėgnoje aplinkoje dalis vandenilinių ryšių tarp makromolekulių nutrūksta tam, kad juos galėtų sudaryti su vandens molekulėmis [8]. Vandenilinių ryšių sumažėjimas tarp makromolekulių susilpnina polimero mechanines, adsorbcines savybes.

Siekiant pagerinti šias savybes paviršius veikiamas mechaniškai, organiniais tirpikliais, šarmais, rūgštimis ir kt. [9]. Ankstesniuose KTU Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros darbuose (mokslo grupė – Neorganinių medžiagų tyrimas ir naudojimas, prof. V. Janickis), sudarant metalų chalkogenidų sluoksnius PA 6 paviršiuje, poliamidas buvo 2 valandas verdamas distiliuotame vandenyje. Šiame darbe parinktos poliamido 6 apdorojimo sąlygos pateiktos 1 lentelėje.

**1 lentelė.** Poliamido 6 apdorojimo sąlygos ir vilgymo kampas

Bandinio Nr.	Veiksny	Temperatūra, °C	Trukmė, val	Vilgymo kampas, °
1.	Nepaveiktas	–	–	64,87
2.	Dist. H <sub>2</sub> O	100	2	73,42
3.	Dist. H <sub>2</sub> O	60	1	57,79
4.	Dist. H <sub>2</sub> O	60	2	57,79
5.	Dist. H <sub>2</sub> O	100	1 h	66,4
6.	Ultragarso vonelė (dist. H <sub>2</sub> O)	60–65	0,5 h	68,08
7.	Acto rūgštis	20	0,5h	59,35
8.	Nuvalyta acto rūgštimi	20	–	57,86
9.	Acetonas	20	0,5 h	63,14

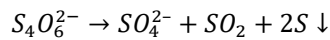
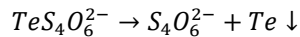
Vilgymo kampas tai kampas tarp kietosios fazės paviršinio sluoksnio ir skystosios fazių. Kuo šis kampas yra didesnis, tuo teigiamoji sąveikos energija yra mažesnė. Jeigu vilgymo kampas yra didesnis už 90° tai tuomet skystoji fazė nedrėkina paviršiaus, tačiau jeigu jis yra mažesnis už 90°, tai tuomet skystoji fazė drėkina paviršinį kietosios fazės sluoksnį.

Šiame tyrime poliamidinės plokštelės buvo paveiktos skirtingais fiziniais ir cheminiais veiksniais tam, kad būtų galima padidinti polimerinės plokštelės šurkštumą, o tuo pačiu padidinti teigiamos sąveikos energiją. Tai yra daroma tam, kad rezultatai būtų tikslesni t.y. paviršius būtų homogeninis, struktūriškai vienodas, adhezija vyktų efektyviau. Mechaninį ir cheminį šurkštinimą galime tiesiogiai prilyginti paviršinio sluoksnio modifikacijai - paviršinės molekulės tampa šakotos struktūros, atsiranda daugiau mikroertmių, kuriuose gali vykti fizikinė adsorbcija. Šiame darbe stengėmės paviršių paveikti tokiomis medžiagomis, kad paviršinis (kietos fazės) sluoksnis turėtų kuo optimalesnę teigiamąją sąveikos energiją CdTe sorbcinio - difuzinio nusodinimo metodu.

Sorbcinis – difuzinis metalų chalkogenidų sluoksnių nusodinimo dielektriko paviršiuje metodas susideda iš dvejų nuoseklių stadijų: neorganinių medžiagų sorbcijos polimerų paviršiuje ir jų virsmo į mažai tirpius junginius, turinčiomis elektrai laidžių ar puslaidininkinių savybių [10]. Šiame darbe atlikta tik pirma stadija – chalkogeninimas.

Chalkogeninimui buvo ruošiamas 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentracijos K<sub>2</sub>TeS<sub>4</sub>O<sub>6</sub> tirpalas HCl (0,2 mol/dm<sup>3</sup>) tirpale (pH ~1,5). Chalkogeninimas buvo atliekamas 5 valandas kambario temperatūroje. Bandiniai kas valandą išimami iš

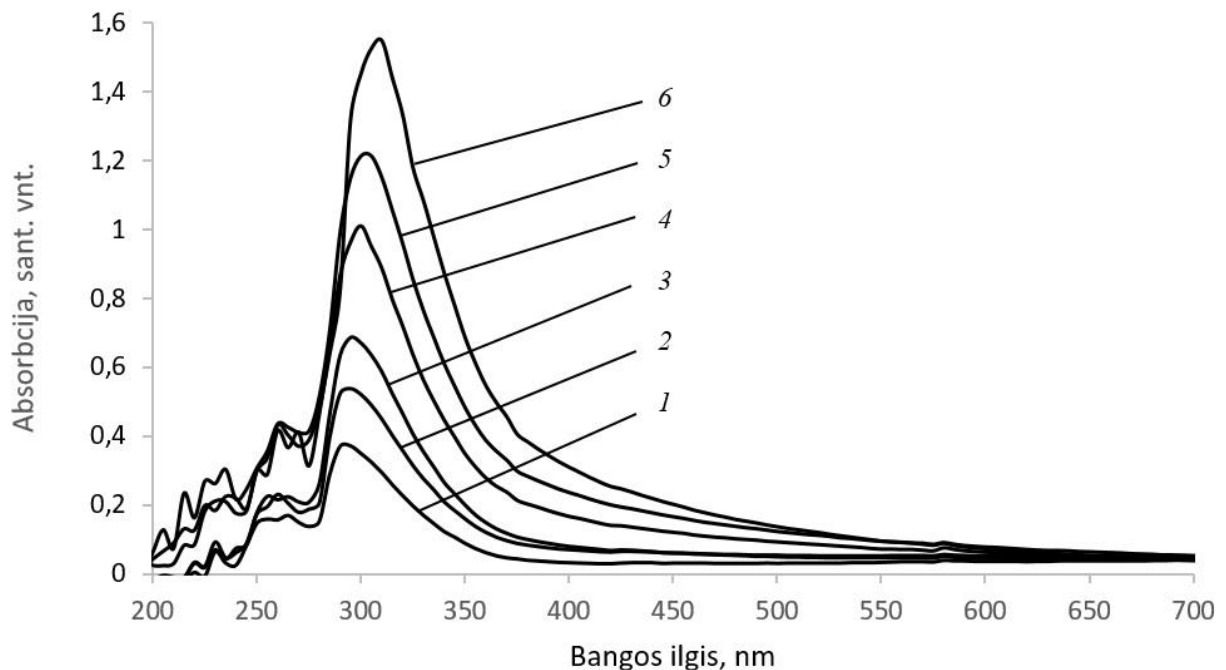
tirpalo, nuplaunami distiliuotu vandeniu ir prireikus nuo jų paviršiaus nuvalomas nusėdęs telūras ir siera, reakcijos lygtys [11,12]:



Po apdorojimo 2–6 ir 9 bandiniai liko skaidrūs, o 7 ir 8 bandiniai tapo matiniai, šiek tiek šiurkštūs. Tačiau 7 bandinys buvo tolygesnis. Išmatavus vilgymo kampą buvo pastebėta, kad didžiausia vertė įgavo plėvelė, kuri buvo virta distiliuotame vandenyje 100 °C temperatūroje ir šis kampas didėjo, ilgėjant apdorojimo trukmei (po 1h - 66,4°, po 2h – 73,42°). Tuo tarpu veikiant distiliuotame vandenyje 60 °C temperatūroje buvo išmatuota mažiausia vilgymo kampo vertė, kuri nekito ilgėjant apdorojimo trukmei (po 1h – 57,79°, po 2h – 57,79°). Ultragarso vonelėje 60–65 °C ir acetone 20 °C apdorojant 30 min nebuvo matyti ryškių pakitimų. Nuvalius plėvelę acto rūgštimi, vilgymo kampo reikšmė tapo artima 60 °C virtos plokštelės vilgymo kampo vertei (57,86° - skirtumas tarp jų tik 0,07 laipsnio). Taip pat buvo pastebėta, kad kuo ilgiau plėvelė yra veikama acto rūgštimi, tuo vilgymo kampo vertė yra mažesnė (nuvalius – 57,86°, po 1h – 59,35°).

Tolimesniems bandymams, poliamido chalkogeninimui, pasirinkti mažiausio ir didžiausio vilgymo kampo 2 ir 7 bandiniai.

UV-R spektrai užrašyti kompensaciniu metodu, poliamido absorbcija eliminuota. PA bandinių, skirtingą trukmę chalkogenintų  $\text{K}_2\text{TeS}_4\text{O}_6$  tirpaluose, ultravioletinių spindulių absorbcijos spektruose yra keturi absorbcijos maksimumai: silpnai išreikštų smailių pavidalu ties 220 nm, 245 ir 260 nm ir ryškiai išreikšta smailė ties 295–310 nm (1 pav.).



**1 pav.** PA, chalkogeninto 0,1 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{K}_2\text{TeS}_4\text{O}_6$  tirpale 0,2 mol/dm<sup>3</sup> HCl tirpale 20 °C temperatūroje, UV spindulių absorbcijos spektrai. Chalkogeninimo trukmė, h: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 5 (2 band.); 4 – 2; 5 – 3; 6 – 5 (7 band.);

PA 6, 2 valandas virinto distiliuotame vandenyje (2 band.) ir 2, 3, bei 5 valandas apdoroto  $\text{K}_2\text{TeS}_4\text{O}_6$  tirpalu ryškiausiai išreikštos smailės intensyvumas atitinkamai yra 0,37, 0,536 ir 0,669 nm. O išlaikytų acto rūgštyje ir 2, 3, bei 5 valandas apdoroto  $\text{K}_2\text{TeS}_4\text{O}_6$  tirpalu šios smailės yra žymiai intensyvesnės – 1,01; 1,211 ir 1,548 nm

## Išvados

1. Buvo nustatyta, kad nuvalymas acto rūgštimi PA 6 plėvelę buvo pats efektyviausias iš visų veiksmių chalkogenintų plėvelių sintezėje, kadangi tuomet vilgymo kampas buvo vienas mažiausių  $57,86^\circ$ , esant ypač trumpai apdorojimo trukmei. Taip nutiko todėl, kad PA 6 plėvelę pašiurkštinus acto rūgštimi, pagerėjo hidrofiliškos adsorbento savybės: laisvojo paviršiaus energija padidėjo, o vilgymo kampas sumažėjo. PA 6 paviršius tapo giminiškas telūropentationato jonams, kas palengvino plėvelės adsorbiciją ir jos susidarymą.

2. Chalkogenintų PA 6 plėvelių UV-R absorbcinė spektrinė analizė parodė, kad poliamido 6, 2 valandas virinto distiliuotame vandenyje ir paveikto  $K_2TeS_4O_6$  tirpalu (2 band.) absorbcijos intensyvumas žymiai mažesnis nei PA 6 0,5 valandas išlaikyto acto rūgštyje (7 band.), tai rodo, kad į šiuo būdu apdorotas plėveles sorbuoja-difunduoja daugiau telūropentationato,  $TeS_4O_6^{2-}$ , jonų.

## Literatūra

1. T. M. Razykov, N. Amin. Effect of the composition on physical properties of CdTe absorber layer fabricated by chemical molecular beam deposition for use in thin film solar cells. *Journal of Applied Physics* 112, 023517. (2012)
2. V. Avrutin, N. Izyumskaya, and H. Morko. Semiconductor solar cells: recent progress in terrestrial applications. *Superlattices and Microstructures*, vol. 49, no. 4, p. 337–364. (2011)
3. Foss O. Salts of Monotelluropentathionic Acid // *Acta Chemica Scandinavica*. Vol. 3, p. 708–716. (1949)
4. J.A. Brydson. 18 - Polyamides and polyimides. In J.A. Brydson, editor, *Plastics Materials* p. 478 – 530. Butterworth-Heinemann, Oxford, seventh edition. (1999)
5. D.R. Holmes, C.W. Bunn, and D.J. Smith. The crystal structure of polycapromide: Nylon 6. *J. Polym. Sci.*, 17:159–177. (1955)
6. L. R. Schroeder and S. L. Cooper. Hydrogen bonding in polyamides. *Journal of Applied Physics*, 47(10):4310–4317. (1976)
7. R. Puffr and J. Sebenda. On the structure and properties of polyamides. XXVII. The mechanism of water sorption in polyamides. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 16(1):79–93. (2007)
8. T.S. Ellis. Moisture-induced plasticization of amorphous polyamides and their blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 36(3):451–466. (1988)
9. М. Шалкаускас, А. Вапкялис, Химическая металлизация пластмасс. Химия, Ленинград. (1985).
10. V. Janickis, I. Bružaitė, R. Stokienė. Polimerų modifikavimas talio sulfide sluoksniais. *Leidykla Technologija, Kaunas*. (2017)
11. S. Žalenkienė. Mišriųjų vario sulfidų – vario telūridų sluoksnių poliamido 6 paviršiuje sudarymas ir tyrimas. *Kauno Technologijos Universitetas, Kaunas*. (2009).
12. Foss O. Displacement Equilibria and Catalysis on thiosulphates, Xanthates and Ditiocarbamates of Divalent sulphur, Selenium and Tellurium // *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 3, p 1385-1399. (1949)

# OPTIMIZING PRODUCTION OF THE CELLULOSE-BASED AEROGEL FOR APPLICATION ON OIL SPILL CLEANING

Ali Ugurcan Karasu, Ieva Paulauske, supervisor Tatjana Paulauskiene

Klaipėda University, Herkaus Manto g. 84, LT-92294, Klaipėda  
[aliukarasu@gmail.com](mailto:aliukarasu@gmail.com)

## Introduction

Crude oil production capacity increases each year, which leads to an increase in environmental pollution; mainly in processing and transportation, but also during its storage. This environmental pollution has to be controlled, if possible, prevented at all costs to protect ecosystems and human health.

There are various studies and researches on natural sorbents' application for oil spill cleaning [1–3]. In general, these adsorbents can be sorted as three types: natural products, synthetic organic products, and mineral adsorbents. The properties of effective adsorbents for oil spill remediation include high hydrophobicity, oil uptake efficiency, long oil retention time, good biodegradability, easy oil recovery and adsorbent regeneration [3].

Natural sorbents such as wool, moss, straw, peat usually absorb water as well, which is a huge weakness of using natural sorbents; therefore, it is necessary not only to carry out tests on the maximum sorption capacity of sorbents but also to determine their hydrophobicity through separating the amounts of absorbed water and of oil products [1].

Also, there are sorbents from synthetic polymers, such as polypropylene fibre, polyester fibre, polyurethane foams and various acrylic and olefin resin. Although these materials generally have high capacity of absorbing oil, almost all of them are made from oil by-products which are non-renewable [2].

As a natural clean-up process, spilled oil can also be removed by mineral sorbents (e.g., clay, zeolites, silica, and perlites) from marine waters into the sediments. However, the sorption efficiencies of natural minerals for hydrocarbons are relatively low. To have better sorption capacities, minerals with hydrophobic surfaces and mesoporous structures were developed. Silica aerogel is one of the most commonly used hydrophobic and mesoporous mineral adsorbents, and its synthesis, surface modification, and sorption capacity has been investigated. For example, mesoporous hydrophobic silica aerogels were synthesized by sol-gel method, using precursors such as tetramethoxysilane (TMOS) [3].

Among the natural-based sorbents, cellulose, as the most abundant biopolymer on earth, has proven to be the main precursor of best natural-based sorbent materials known and tested with respect to certain criteria, which include sorption capacity and availability [4].

## Research object and methodology

Cellulose aerogel has received attention due to its low density, high specific surface area, high porosity, excellent thermal insulation and extraordinary sound insulation ability. It would be a greatly promising substance as adsorbing, heat barrier, acoustic insulation or catalyst carrier. The synthesis of aerogel could utilize a variety of raw materials such as silicon dioxide, metallic oxide and some carbon-based materials, thus the aerogel derived from different categories of materials could acquire respective special property [5].

Paper and other lignocellulose containing waste are a big waste group, whose potential can be used for production of cellulose aerogels. For this research, office paper waste has been used as feedstock due to availability and cost efficiency.

The production cycle of cellulose aerogels can be explained step by step:

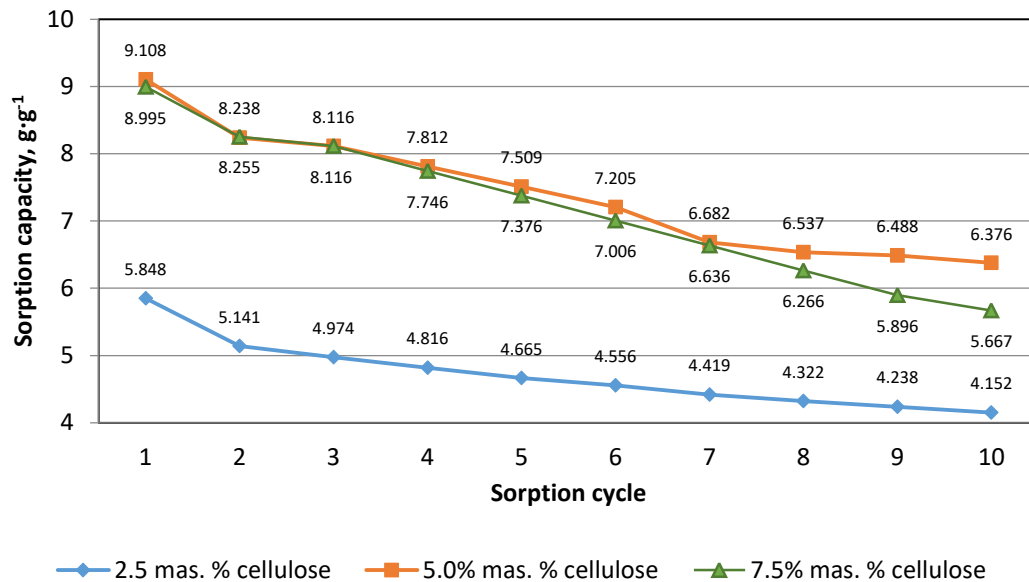
Collecting and shredding of office paper waste up to 0.5–2.0 cm in size.

Crushed waste paper (0.25, 0.5 and 0.75% by weight cellulose) is mixed with distilled water and homogenized for 20 minutes.

1. After homogenization 2.1 ml of polymer resin is added to the cellulose solution. Then mixed again to homogenize for 30 minutes.
2. After the preparation process, the mixtures are poured into an aerogel formation and frozen for 24 hours at the temperature of  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
3. The most important stage of aerogel production is freeze drying, during which aerogel 3D structure is formed. For this stage, liquid nitrogen is used for supercritical cooling of samples for 12 hours at the temperature of  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
4. Samples are dried for 3 hours at  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  and 12 hours at the room temperature.

Modification of samples by trimethoxy(methyl)silane (MTMS). The samples were placed in a glass jar with a glass with MTMS solution – 1.5 ml for each sample. Five aerogels and 7.5 ml MTMS were placed in a glass vessel at one time. A glass container with samples is covered with aluminium foil and dried for 12 hours at  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The modification on the surface of the aerogels provides hydrophobicity, preventing water sorption and allowing only oil sorption.

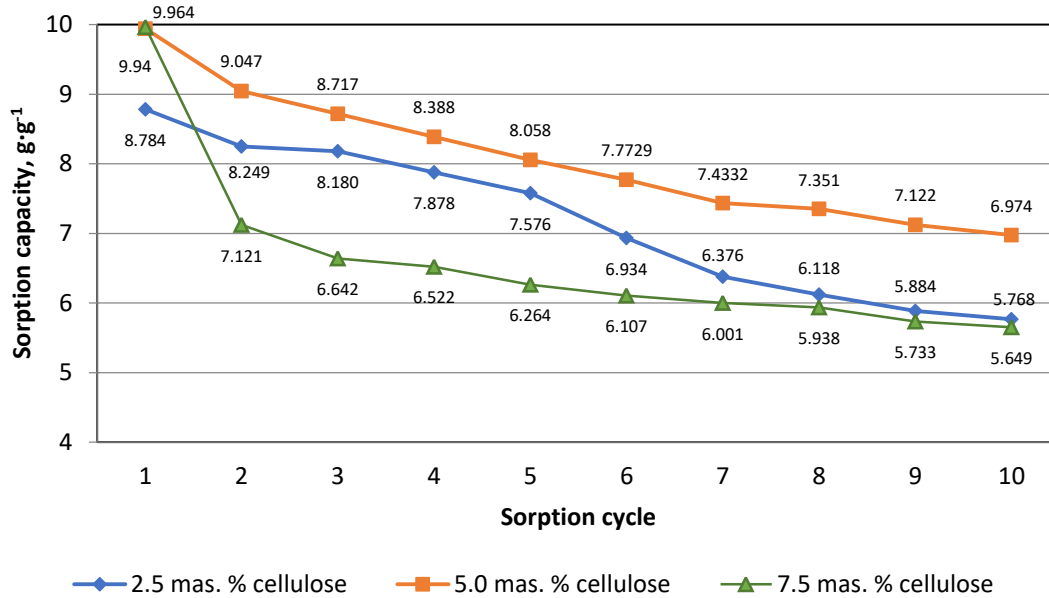
Produced aerogels are tested to clean marine diesel oil, crude oil and biodiesel in water. Aerogels are re-used 10 times by applying mechanical treatment for regeneration of aerogels. Results are shown as 3 different figures.



**Figure 1.** Investigation of re-use of aerogels by sorption of marine diesel oil

From figure 1 we can see that 2.5 mas. % cellulose aerogel sorption capacity decreased after 10 cycles by 29%, from  $5.848$  to  $4.152\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ . 5.0 mas. % cellulose aerogel sorption capacity decreased by 30% from  $9.108$  to  $6.376\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ . 7.5 mas. % cellulose aerogel sorption capacity decreased by 37% from  $8.995$  to  $5.667\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

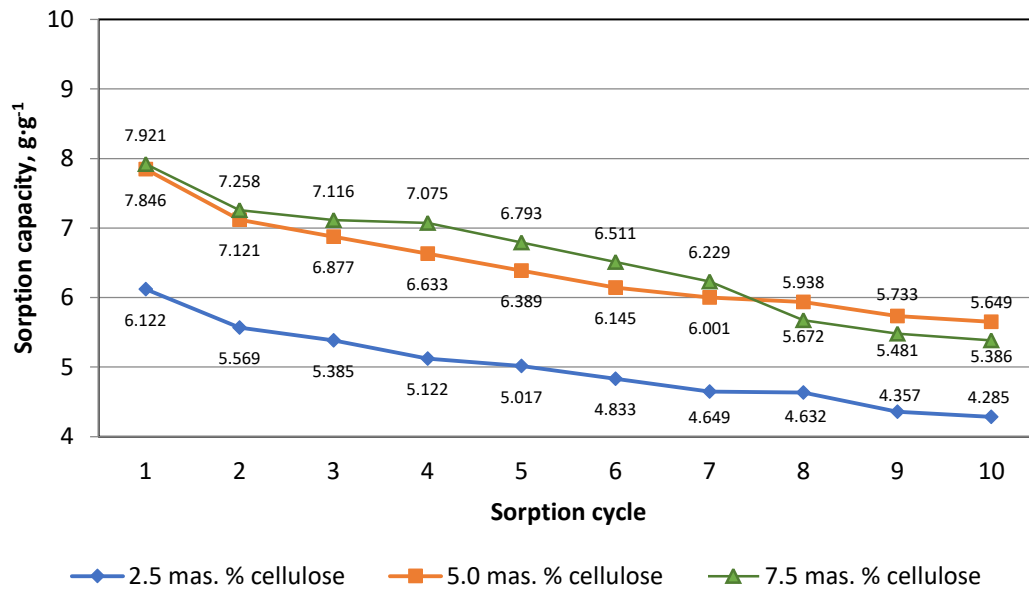
From the results we can see that after the first regeneration of the aerogels, they were damaged. The most stable structures were noted 5.0 and 7.5 wt. % cellulose aerogels.



**Figure 2.** Investigation of re-use of aerogels by sorption of crude oil

From figure 2, 2.5 mas. % cellulose aerogel sorption capacity decreased after 10 cycles by 34%, from 8.784 to 5.768  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . 5.0 mas. % cellulose aerogel sorption capacity decreased by 30% from 9.94 to 6.974  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . 7.5 mas. % cellulose aerogel sorption capacity decreased by 43% from 9.964 to 5.649  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ .

From the results we can see that after the first regeneration of the aerogels, 7.5 mas. % cellulose aerogel was the most damaged. The most stable structure was noted 5.0mas. % cellulose aerogel.



**Figure 3.** Investigation of re-use of aerogels by sorption of biodiesel

From figure 3, 2.5 mas. % cellulose aerogel sorption capacity decreased after 10 cycles by 30%, from 6.122 to 4.285  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . 5.0 mas. % cellulose aerogel sorption capacity decreased by 28% from 7.846 to 5.649  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . 7.5 mas. % cellulose aerogel sorption capacity decreased by 32% from 7.921 to 5.386  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ .

From the results, we can say aerogels effected by mechanical regeneration similarly.

After use of aerogels for collecting oil products from water surface, it was found that aerogel with 7.5 mas. % cellulose has the best sorption properties. The influence of cellulose on the oil sorption capacity of aerogels increases by the amount of cellulose from 2.5 to 7.5. %, however, difference between 5.0 and 7.5 mas. % of the results of the cellulose aerogels study were less. Meanwhile, after re-use of the aerogels sorbing different oil products, it was found that 5.0 mas.% cellulose aerogels absorbed most of the oil product and was least affected by mechanical recovery.

For this research, the maximum crude oil sorption capacity was 9,964 g·g<sup>-1</sup>, but there are researches, which accomplished higher crude oil sorption rates up to 20.5 g·g<sup>-1</sup>, nearly double when compared to polypropylene fibrous mats which are widely used as absorbents for crude oil spill cleaning [6].

Production cycle also needs to be shortened while maintaining the quality. For example, cold plasma technology can be used to shorten hydrophobicity modification from 12 hours to 3 minutes [7].

## Conclusions

1. Cellulose aerogels are also great sorbents for oil spill cleaning and has more than 10 times reusability.
2. Sorption capacity for crude oil and marine diesel oil, 5.0 mas. % cellulose has the maximum sorption capacity. Sorption capacity for biodiesel, 5.0 mas. % cellulose and 7.5 mas. % cellulose sorption capacities are similar. Analyzing sorption of different petroleum products showed, aerogels have more sorption capacity for crude oil compared to marine diesel oil and biodiesel.
3. Applying regeneration using the extrusion method has shown, after 10 sorption / regeneration cycles, aerogels lost 32% of their sorption capacity on average. Most sorption decrease was after the first sorption / regeneration cycle, when aerogels have the most damage to the structure, that led to lower sorption of petroleum products. Best sorption properties after regeneration was characterized by an aerogel with 5.0mas. % cellulose.
4. Producing and testing the physical properties of aerogels for collecting oil products from water recommended to use an aerogel containing 5 mas. % cellulose. This composition of structure of the aerogel is least susceptible to mechanical recovery and has the best sorption properties compared to other aerogels.
5. Production of aerogels can be optimized to produce better quality cellulose aerogels; to have maximum oil sorption capacity and reusability, to speed up the production and to minimize resource requirements.

## References

1. Tatjana Paulauskiene, Environmental Science and Pollution Research, Volume 25 (2018), Issue 10,9981–9991.
2. Ting Dong, Guangbiao Xu, Fumei Wang, Oil spill cleanup by structured natural sorbents made from cattail fibers, Industrial Crops and Products, Volume 76(2015), 25–33.
3. Chengzhao Zhang, Chong Dai, Huaqin Zhang, Shitao Peng, Xin Wei, Yandi Hu, Regeneration of mesoporous silica aerogel for hydrocarbon sorption and recovery, Marine Pollution Bulletin, Volume 122 (2017), Issues 1–2, 2017, 129–138.
4. Hosein Bidgoli, Yadollah Mortazavi, Abbas Ali Khodadadi, A functionalized nano-structured cellulosic sorbent aerogel for oil spill cleanup: Synthesis and characterization, Journal of Hazardous Materials, Volume 366(2019), 229–239.
5. Suk Fun Chin, Ain Nadirah, Binti Romainor, Suh Cem Pang, Fabrication of hydrophobic and magnetic cellulose aerogel with high oil absorption capacity, Materials Letters, Volume 115(2014), 241–243.
6. Nguyen Son, Feng Jingduo, T. Le, Nhat, T. T. Le Ai, Hoang Nguyen, Tan V. B. C.,M. Duong Hai, Cellulose Aerogel from Paper Waste for Crude Oil Spill Cleaning, Industrial & Engineering Chemistry Research, Volume 52 (2013), 18386–18391.
7. Lin Runjun, Li Ang, Zheng Tingting, Lu Lingbin, Cao Yang, Hydrophobic and Flexible Cellulose Aerogel as an Efficient, Green and Reusable Oil Sorbent, RSC Advances, Issue 100 (2015), 82027–82033.

# Synthesis and characterization of $(1-x)\text{BaTiO}_3 \cdot x\text{BiMnO}_3$ solid solutions

Dovydas Karoblis, Aleksej Zarkov, Aivaras Kareiva

*Institute of Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania*

Multiferroic materials are special class of solid-state compounds, in which at least two order states such as electric, magnetic, or piezo-elastic coexist [1]. One of the most studied single-phase multiferroic material, which demonstrates coexistence of both ferroelectric and magnetic orders at low temperature, is  $\text{BiMnO}_3$  [2, 3]. The main problem for the preparation of this compound is requirement of high temperature and high pressure during synthesis, while at ambient conditions it cannot be synthesized [3, 4]. Solid solutions containing a substantial amount of  $\text{BiMnO}_3$  could lead to possible synthesis and demonstration of  $\text{BiMnO}_3$ -like properties [5].

In this study, solid solutions of  $(1-x)\text{BaTiO}_3 \cdot x\text{BiMnO}_3$  ( $x = 0.0-0.6$ ) were prepared by sol-gel synthesis method. The appropriate amounts of barium, bismuth and manganese nitrates and titanium isopropoxide ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ) were mixed with citric acid monohydrate and ethylene glycol under continuous stirring for 1.5 h at 90 °C. The ratio between metal ions, citric acid and ethylene glycol was 1:3:10. Next, the solvent was evaporated at 180 °C temperature until the gel was formed. Gel was dried at 180 °C temperature for 12 h. The obtained gel was carefully ground, placed in a ceramic crucible, covered with a cup and heated for 5 h at 1000 °C temperature with a heating rate of 5 °C/min. For the characterization of obtained samples X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and other methods were used. The results obtained showed that the sol-gel synthesis route is suitable for the fabrication of  $(1-x)\text{BaTiO}_3 \cdot x\text{BiMnO}_3$  solid solutions.

## Acknowledgements.

The work has been done in frame of the project TransFerr. This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 778070.

## References

- [1] M. M. Vopson, "Fundamentals of Multiferroic Materials and Their Possible Applications," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 40, no. 4, pp. 223–250, Jul. 2015.
- [2] A. F. Moreira dos Santos *et al.*, "Epitaxial growth and properties of metastable  $\text{BiMnO}_3$  thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 1, pp. 91–93, Jan. 2004.
- [3] T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, and Y. Syono, "Structure Determination of Ferromagnetic Perovskite  $\text{BiMnO}_3$ ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 145, no. 2, pp. 639–642, Jul. 1999.
- [4] N. A. Hill and K. M. Rabe, "First-principles investigation of ferromagnetism and ferroelectricity in bismuth manganite," *Physical Review B*, vol. 59, no. 13, pp. 8759–8769, Apr. 1999.
- [5] S. T. Norberg, S. Hull, R. Mathieu, and S. G. Eriksson, "Local structural properties of  $0.5\text{BiMnO}_3-0.5\text{ATiO}_3$  ( $A = \text{Ba}$  or  $\text{Sr}$ )," *Chemical Communications*, vol. 46, no. 9, p. 1455, 2010.

# OPTINIS BIOLOGINIS BERLYNO BALTOJO PAGRINDO GLIUKOZĖS JUTIKLIS

G. Kavaliauskaitė, P. Virbickas, vad. doc. dr. A. Valiūnienė

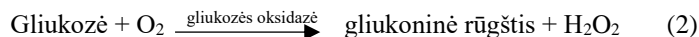
*Vilniaus universitatas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Chemijos institutas, Fizikinės chemijos katedra*

## Įvadas

Optiniai jutikliai – šiuo metu viena dažniausiai naudojamų jutiklių tipų. Populiarumo jiems suteikia tai, kad atsakas į analizę registruojamas iš karto, todėl sumažėja tikimybė užteršti tiriamąją sistemą pašalinėmis medžiagomis [1]. Optinių jutiklių signalas registruojamas esant sistemos optinių parametrų pokyčiui, todėl tokių jutiklių pagrindui naudojamos elektrochrominės medžiagos, pavyzdžiui – Berlyno mėlynasis [2]. Elektrochromizmo reiškinys – tai medžiagos savybė keisti spalvą, kai vyksta oksidacijos – redukcijos reakcijos [3]. Berlyno mėlynojo elektrochrominis pokytis yra itin ryškus; įprastai mėlyna medžiaga (Berlyno mėlynasis) redukcijos reakcijos metu tampa bespalvė (Berlyno baltasis) ar pereina iš mėlynos į žalią spalvą, kai yra oksiduojama (Berlyno žaliasis) [4]. Tam, kad iš Berlyno mėlynojo susidarytų redukuota jo forma – Berlyno baltasis – reikalinga procedūra, kurios metu į kristalinę Berlyno mėlynojo gardelę įsiterpia  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  ar  $\text{K}^+$  jonai, užtikrinantys Berlyno baltojo elektroaktyvumą [5]. Berlyno mėlynojo perėjimas į Berlyno baltąjį  $\text{K}^+$  jonų tirpale (1):



Berlyno mėlynasis patraukli medžiaga biologinių jutiklių kūrime, nes pasižymi atsaku į vandenilio peroksidą [6]. Pastarasis – dažnai kaip šalutinis produktas yra išskiriamas fermentinėse oksidacijos reakcijose [7]. Biologiniuose gliukozės jutikliuose naudojamas fermentas - gliukozės oksidazė, kuris oksiduoja gliukozę iki D- galaktono ir vandenilio peroksido (2):



## Darbo tikslas

Pagaminti optinį biologinį gliukozės jutiklį, kuris būtų paremtas Berlyno baltojo elektrochrominiu perėjimu į Berlyno mėlynąjį.

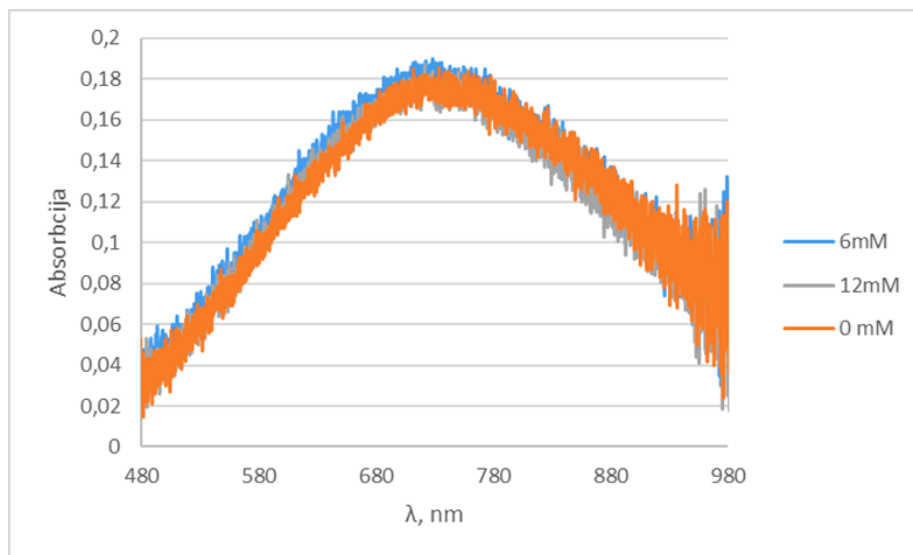
## Tyrimo objektas ir metodika

Berlyno mėlynojo (BM) danga nusodinama ant indžiu legiruoto alavo oksido (ITO) sluoksniu padengtos stiklo plokštelės. BM plonasis sluoksnis nusodinamas naudojant ciklinės voltamperometrijos metodą, trijų elektrodų sistemoje (darbinis elektrodas – ITO/stiklo plokštelė, palyginamasis –  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sotus}}$ , pagalbinis elektrodas – Pt viela) iš vandeninio tirpalo, kuriame yra 1mM  $\text{Fe}^{3+}$  ir 1 mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  jonų. Nusodinus BM, ciklinės voltamperometrijos būdu danga redukuojama į Berlyno baltąjį (BB). Redukcija vykdoma vandeniniame  $\text{K}^+$  jonų turinčiame tirpale. Paruošus BB/ITO/stiklas elektrodą formuojamas optinis biologinis gliukozės jutiklis. Jis formuojamas ant dviejų tipų pagaminto elektrodo – ant šviežiai pagamintos ir  $\text{N}_2$  dujomis nodžiovintos plokštelės ir plokštelės, kuri išlaikyta ore ir BB danga yra nusistovėjusioje būsenoje tarp BB ir BM. Kaip biologinė sistema šiame jutiklyje naudojamas fermentas gliukozės oksidazė (GOx). GOx sluoksnis užliejamas tirpalo fosfatiniame buferyje, kurio pH 5,5, pavidalu. GOx tirpalo koncentracija – 15 mg/ml. Buferio pH pasirinktas artimas optimaliam GOx veikimo pH. Fermento sluoksnis paskleidžiamas ant  $\sim 0,7 \text{ cm}^2$  darbinio elektrodo sluoksnio ir paliekama išdžiūti ore. Kai fermento tirpalas išdžiuvęs, plokštelė 15 minučių paliekama gliutaro aldehido garų atmosferoje, kad įvyktų fermento imobilizacija ant elektrodo paviršiaus.

Pagaminius biologinį jutiklį atliekami gliukozės aptikimo tyrimai. Tyrimai atliekami kiuvetėje, užpildytoje fosfatiniu buferiu (pH 5,5), pridedant skirtingus gliukozės kiekius ir registruojant absorbcijos kreivių pokytį. Absorbcijos spektrą registravimui naudojama Autolab SpectraSuite Ocean Optics programa.

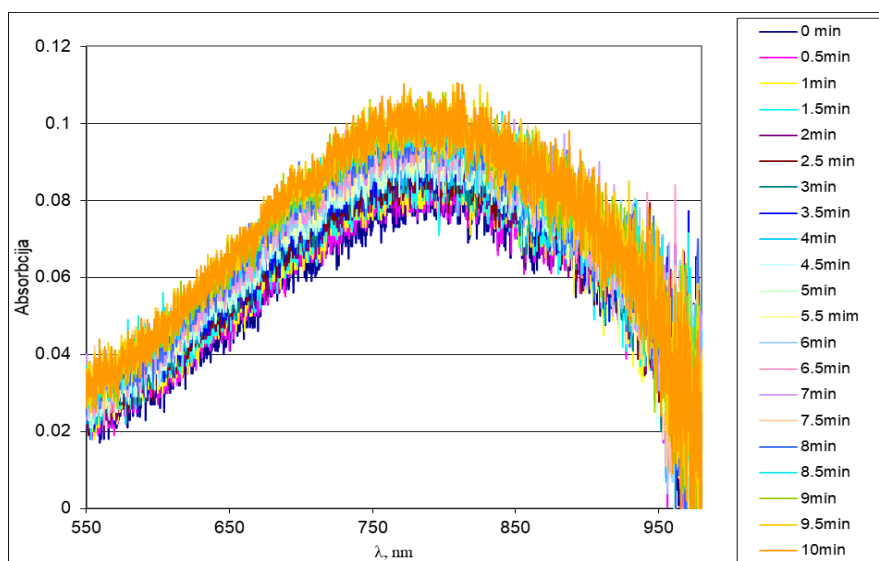
## Darbo rezultatai

Pirmiausia tirtas jutiklis, pagamintas ant elektrodo, kur BB danga pasiekusi pusiausvyrinę būseną su BM. Pridėjus gliukozės į tiriamąją sistemą, absorbcijos spektrų pokyčio neužregistruota (1 pav.).



1 pav. Optinio biologinio gliukozės jutiklio, suformuoto ant elektrodo, padengto BB danga, kuri yra nusistovėjusioje pusiausvyroje su BM absorbcinės kreivės, esant atitinkamoms gliukozės koncentracijoms.

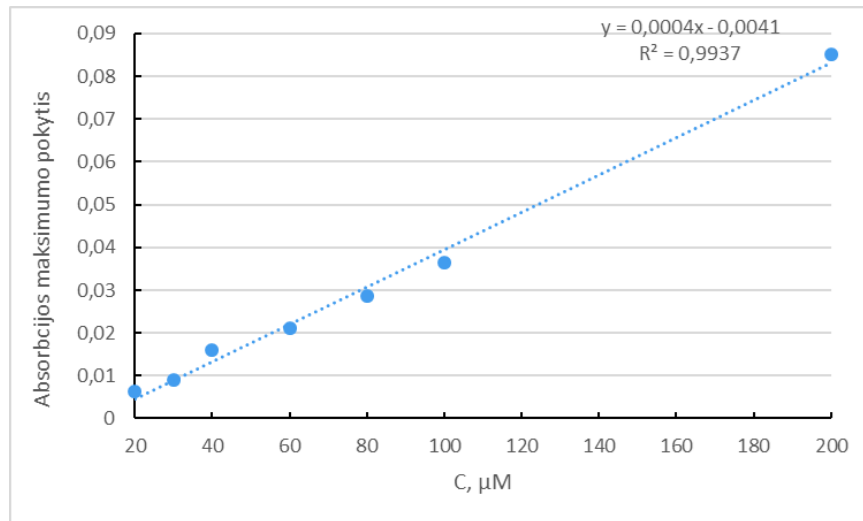
Tiriant jutiklį, suformuotą ant šviežiai pagaminto BB/ITO/stiklo elektrodo, absorbcijos kreivių pokytis užregistruotas 20 – 200 μM gliukozės koncentracijų intervale. Kaip pavyzdys pateikiamas absorbcijos spektrų kitimas laike, kai gliukozės koncentracija 20 μM (2 pav.).



2 pav. Absorbcijos kreivių kitimas laike (0 – 10 min.), kai gliukozės koncentracija 20 μM.

Abibendrinus gautus tyrimų rezultatus, esant skirtingoms gliukozės koncentracijoms, nubrėžta kreivė (3 pav.), apibūdinanti absorbcijos maksimumo pokyčio priklausomybę nuo gliukozės koncentracijos. Paveikle matyti, kad ši

priklausomybė yra tiesinė, todėl gali būti naudojama kaip kalibracinė kreivė gliukozės kiekio nustatymui, naudojant optinį BB pagrindo gliukozės jutiklį.



3 pav. Absorbacijos maksimumo pokyčio priklausomybė nuo gliukozės koncentracijos buferiniame tirpale (pH.5,5), nustatyta naudojant optinį Berlyno baltojo pagrindu veikiantį gliukozės biojutiklį.

### Išvados

Apibendrinus pagamintų optinių biologinių gliukozės jutiklių analizės duomenis, galime teigti, kad jutiklis suformuotas ant šviežiai pagaminto BB/ITO/stiklo elektrodo yra jautrus gliukozei plačiame analitės koncentracijų intervale nuo 20 μM iki 200 μM.

### Literatūra

- [1] P. Damborský, J. Švitel and J. Katrlík, Optical biosensors, *Essays Biochemistry*, 60(1): 91–100 (2016).
- [2] F. Ricci, G. Palleschi, Sensor and Biosensor preparation, optimisation and application of Prussian Blue modified electrodes, *Biosensors and Bioelectronics*, 21, p. 389-407 (2005).
- [3] A. Ahsan Habib, Electrochromism, *Electrochemistry in Transition*, p. 51-62 (1992)
- [4] P. F. Méndeza, J.R. López, U. López-García, J. Manríqueza, C. Frontana, F. J. Rodríguez and Luis A. Godínez, Voltammetric and Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Prussian Blue/Polyamidoamine Dendrimer Films on Optically Transparent Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2) H85-H90 (2017).
- [5] A. A. Karyakin, Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications, *Electroanalysis*, Volume 13, Issue 10 (2001).
- [6] Arkady A. Karyakin, On the mechanism of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction at Prussian Blue modified electrodes, *Electrochemistry Communications*, 1, p. 78-82 (1999).
- [7] J. Wang, Electrochemical Glucose Biosensors, *Chemistry Review*, 108, p. 814–825 (2008).

# Antimikrobinės, aviečių išspaudų su eteriniais aliejais ir baltyminėmis medžiagomis, dangos

Jurga Andrėja Kazlauskaitė<sup>1</sup>, Gražina Juodeikienė<sup>1</sup>, Daiva Žadeikė<sup>1</sup>, Valdas Jakštas<sup>2</sup>, Jurga Bernatoniienė<sup>2</sup>, Mindaugas Marksa<sup>2</sup>, Liudas Ivanauskas<sup>2</sup>, Elena Bartkiene<sup>3</sup>, Vita Lele<sup>3</sup>, Pranas Viškelis<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254, Kaunas, Lietuva, [jurga.kazlauskaite@ktu.edu](mailto:jurga.kazlauskaite@ktu.edu)

<sup>2</sup> Lietuvos sveikatos mokslų universitetas, Farmacijos fakultetas, Sukilėlių pr. 13, LT-50166 Kaunas, Lietuva

<sup>3</sup> Lietuvos sveikatos mokslų universitetas, Veterinarijos fakultetas, Maisto saugos ir kokybės katedra, Tilžės g. 18, LT-47181, Kaunas, Lietuva

<sup>4</sup> Lietuvos agrarinių ir miškų mokslų centro filialas, Sodininkystės ir daržininkystės institutas, Kauno g. 30, LT-54333, Babtai, Lietuva

## Įvadas

Maisto technologijoje dangos yra suvokiamos kaip palyginti paprasti produktai, kurie tiesiogiai formuojami ant produkto paviršiaus – prilipę prie pagrindo ir paprastai naudojami estetiniams (apdailos) ir apsaugos tikslams, saugantys produktą nuo išorinių poveikių, tokių kaip šviesa, O<sub>2</sub>, drėgmė, oras, grybai, bakterijos, nešvarumai ir kt. Kadangi daugeliu atvejų organinės dangos sąveikauja su aplinka, dažnai jų gamybai, siekiant išvengti mikrobinio užterštumo naudojami biocidai. Be to, labai svarbu, kad dangų sudėtis atitiktų augantį vartotojų poreikį natūraliesiems priedams be cheminių konservantų [1]. Populiariu parinkti antimikrobinės medžiagos iš natūralių šaltinių ir naudoti jų gamybai visuotinai pripažintus saugius (GRAS) komponentus, tenkinančius vartotojų poreikį natūraliems ir sveikiems maisto produktams [2].

Eteriniai aliejai yra aromatiniai hidrofobiniai skysčiai, gauti iš augalinės medžiagos, jie pasižymi antibakterinėmis, antigrybelinėmis, antiparazitinėmis ir insekticidinėmis savybėmis [3]. Dėl savo savybių eteriniai aliejai gali būti įmobilizuoti gelių dangose ir suteikti produktui ne tik skonį ir kvapą, bet ir antimikrobinės savybes [4].

Priešpienis gaunamas iš melžiamų karvių pieną gaminančių ląstelių per pirmąsias keturias dienas po veršiamosios. Priešpieniui būdinga unikali sudėtis. Tyrimais įrodyta, kad karvių priešpienis turi daugiau nei devyniasdešimt įvairių biologiškai aktyvių medžiagų, įvairių augimo faktorių, imunologiškai aktyvių junginių, antimikrobinių peptidų ir maistinių medžiagų, kurios yra labai lengvai virškinamos. Siekiant suteikti dar papildomų naudingų savybių priešpienis gali būti fermentuojamas pieno rūgšties bakterijomis [5].

Gelinėse dangose biologiškai aktyvių medžiagų rišiklis gali būti uogų pektinės medžiagos, kurių dauguma lieka išspaudose sulčių gamybos metu. Vaisiai ir uogos yra iširtos, įskaitant jų sudėtyje esančius naudingus žmogaus organizmui bioaktyvius junginius. Tuo tarpu, antriniai uogų perdirbimo produktai – išspaudos mažiau tirtos, nors jos galėtų būti potencialus vertingų komponentų, įskaitant antimikrobinių, šaltinis. Rūšys, kurios kaupia daugiausiai bioaktyvių junginių priklauso tokios šeimoms kaip *Rosaceae* (braškės, avietės, gervuogės) ir *Ericaceae* (mėlynės, spanguolės). Šios uogų rūšys yra visame pasaulyje žinomos ir vartojamos kaip funkciniai maisto ingredientai, o naudojant gelinėse dangose jos taip pat gali suteikti skonį, kvapą bei spalvą [6]. Kaip jau minėta ankčiau, pektinės medžiagos gali būti rišikliu, siekiant įmobilizuoti biologiškai aktyvias medžiagas, o įmobilizavimą galima atlikti taikant skirtingus mechanizmus (priklausomai nuo įmobilizuojamos medžiagos). Įmobilizuotos medžiagos gali suteikti gelinėms dangoms funkcinės savybes (antimikrobinės, kvapą, skonį ir spalvą), o taip pat būti naudingos žmogaus organizmui [7].

Darbo tikslas – išbandyti aviečių išspaudų pektininių medžiagų gelius, kaip rišiklius įvairios kilmės biologiškai aktyvių medžiagų įmobilizavimui ir panaudojimui antimikrobinių dangų gamybai.

## Tyrimo objektas ir metodika

Pagrindinės žaliavos naudotos tyrime buvo liofilizuotos aviečių išspaudos (medžiaga gauta iš LAMMC Sodininkystės ir daržininkystės instituto), eteriniai aliejai (LSMU, FF), *Lactobacillus plantarum* pieno rūgšties bakterijomis fermentuotas galvijų priešpienis (LSMU, VA).

Eksperimento metu ruoštos dvi gelių rūšys, naudojant skirtingas komponentų kombinacijas: (i) aviečių išspaudas su fermentuotu priešpieniu; (ii) aviečių išspaudas su eteriniais aliejais (1 %). Abiem atvejais išbandytos įvairios drebučius sudarančios medžiagos (agaras, pektinas, želatinas) ir saldikliai (eritrolis, maltitolis, sorbitolis), geliai rūgštinti citrinos rūgšties tirpalu (70 %).

Liofilizuotose aviečių išspaudose buvo vertinti kiekybiškai ir kokybiškai esantys fenoliniai junginiai HPLC (aukšto efektyvumo skysčių chromatografijos) metodu LSMU FF. Fenolinių junginių chromatografinis atskyrimas buvo atliktas naudojant ACE C18 kolonėlę (250 mm x 4,6 mm, 5,0 μm; Pensilvanija, JAV). Eliuavimas buvo atliktas 1 ml / min srauto greičiu. Judančiosios fazės binarinė tirpiklių sistema susideda iš tirpiklio A (0,1% acto rūgšties vandenyje) ir tirpiklio B (acetonitrilo). Po ultragarsinio degazavimo visi tirpikliai buvo filtruojami per 0,23 μm membrininį filtrą. Taikyta linijinė gradiento programa: 0–8 min, 5–15% B; 8–30 min., 15–20% B; 30–48 min., 20–40% B; 48–58 min., 40–50% B; 58–65 min., 50%; 65–66 min., 50–95% B. Kolonėlės temperatūra buvo pastovi 25 ° C. Mėginio tirpalo injekcijos tūris buvo 20 μL [8].

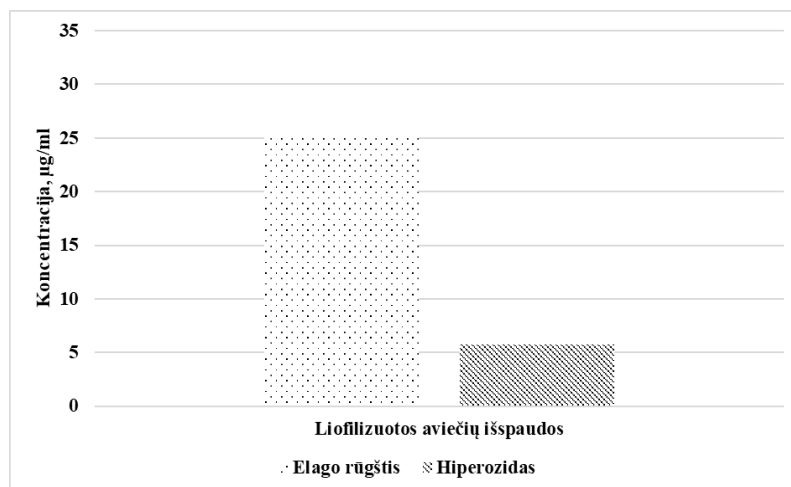
Bendram fenolinių junginių kiekiui nustatyti buvo naudotas Folin – Ciocalteu metodas. Tyrimams atlikti paruošiamas darbinis reagentas: 7 % natrio karbonato tirpalas paruošiamas 17,5 g medžiagos tirpinant 250 ml distiliuoto vandens. Analizei buvo imamas 1 ml augalinės žaliavos ekstrakto, kuris sumaišomas su 1 ml Folin-Ciocalteu reagento, 9 ml distiliuoto vandens ir po 5 min. įpilama 10 ml 7 % natrio karbonato tirpalas ir praskiedžiama iki 25 ml. Gautas mišinys buvo gerai sumaišomas ir paliekamas 90 min. kambario temperatūroje, tamsoje. Po inkubacinio laikotarpio spektrofotometru buvo matuojama tirpalo absorbcija 750 nm šviesos bangos ilgyje. Gauti duomenys buvo vertinti pagal galo rūgšties kalibracinio grafiko tiesinės regresijos lygtį [9].

Gelių tekstūros analizei buvo naudotas TAXT plus tekstūros analizatorius (KTU). Gelių nuotraukos darytos su šviesinių mikroskopu (LSMU FF).

Gelinės dangos išbandytos *in vitro* virškinamumo testuose, tiriant jų fenolinių medžiagų atsipalaidavimą esant pH 2 ir 7,5 [11,12].

## Rezultatai ir jų aptarimas

*Aviečių išspaudų charakteristika.* Bendras fenolinių junginių kiekis liofilizuotų aviečių išspaudose sudaro apie 0,8 mg/g. Naudojant HPLC, liofilizuotų aviečių išspaudose identifikuota elago rūgštis (25,128 μg/ml) ir hiperozidas (5,769 μg/ml). (žr. 1 pav.).



1 pav. Fenoliniai junginiai ir jų kiekiai esantys liofilizuotose aviečių išspaudose

*Gelių dangų tekstūros vertinimas.* Eksperimento metu buvo tirti geliai, kurių sudėtis skyrėsi saldiklių kombinacija. Pagrindinis saldiklis buvo sorbitolis su kuriuo buvo derinami maltitolis, eritrolis ir sacharozė (kontrolė). Tendencijos buvo stebimo iškart po gelių pagaminimo, o taip pat po 24 val. mėginių laikymo. Vertinant gelių tekstūrą išryškėjo saldiklio rūšies ir jų kombinacijos įtaką tirtiems tekstūros parametrams (žr. 1 lentelę). Geriausiomis savybėmis pasižymėjo gelių dangos, ruoštos sorbitolį kombinuojant su maltitoliumi. Šie geliai išsiskyrė didžiausiu tvirtumu ir geriausia konsistencija (gelis tirštesnis, tvirtesnis). Taip pat nustatytos mažos kohezijos ir didesnės klampos vertės, nes kuo didesnės neigiamos vertės tuo mėginiai esti rišlesni ir klampesni.

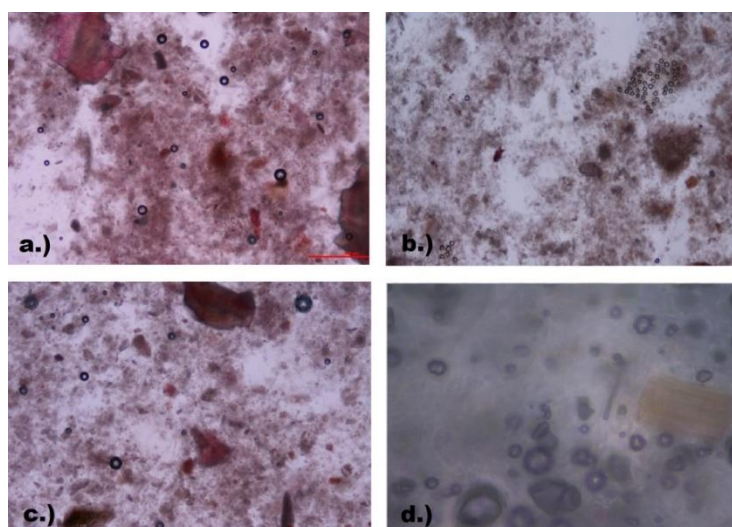
Po 24 valandų kito tik tiriamų mėginių, ruoštų su sorbitoliu ir eritroliu, rezultatai. Tiriamuose mėginiuose su eritroliu fiksuoti geresni rezultatai nei kontrolėje (ruoštoje su sacharoze), tačiau po 24 valandų dėl stebimo vizualiai kristalizacijos proceso gelių struktūra tapo netolygi ir per kieti, tai apsunkino tyrimą ir galėjo turėti įtakos rezultatų tikslumui.

**1 lentelė.** Gelių, ruoštų su sorbitoliu ir papildomu sacharidu (maltitoliumi, eritroliumi ar sacharoze), tekstūros tyrimų rezultatai.

Bandinys	Tvirtumas, g	Konsistencija, g · s	Kohezija, g	Klampa, g · s
Su maltitoliumi	1.72	75.41	-0.38	-2
Su eritroliumi	1.56	69.14	-0.37	-1.72
Su sacharoze (kontrolė)	0.79	36.02	-0.22	-1.03

*Gelinių dangų struktūros vertinimas.* Gelinių dangų su skirtingų sacharidų kombinacijomis struktūra buvo vertinama vizualiai mikroskopuojant (žr. 2 pav.). Gelinės dangos su sorbitolio ir maltozės kombinacija (2 pav., a), bei su sorbitolio ir sacharozės kombinacija (2 pav. c) yra tolygios ir mažiau kristalizuotos. Gelinės dangos su eritroliumi priedu (2 pav., b) buvo linkusios labiausiai kristalizuotis ir išsiskyrė netolygia struktūra. Baltyminių medžiagų priedai gelinių dangų sudėtyje suteikė jiems rišlumo ir vienalytiškumo (2 pav., d).

Tolesniems tyrimams - eterinių aliejų imobilizavimui - atrinktos priimtinausios pagal tekstūros savybes dangos. Jos buvo ruoštos su liofiziuotomis aviečių išspaudomis ir saldiklių (sorbitolio su maltitolio) kombinacija.



**2 pav.** Gelių mikroskopiniai vaizdai: a) – gelis su sorbitolio ir maltitolio kombinacija (su eteriniais aliejais), didinimas 4 kartai, b) – gelis su sorbitolio ir eritrolio kombinacija (su eteriniais aliejais), didinimas 10 kartų, c) – gelis su sorbitolio ir sacharozės kombinacija (su eteriniais aliejais), didinimas 4 kartai, d) – gelis su sorbitoliu ir PRB fermentuotu priešpieniu, didinimas 10 kartų.

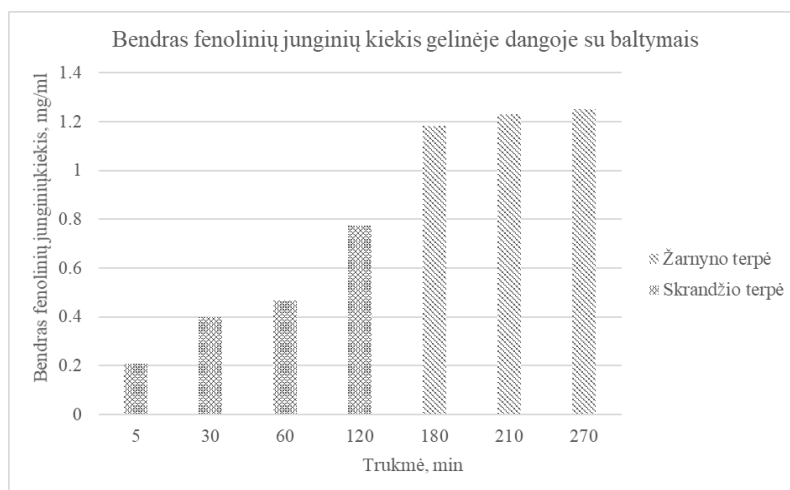
*Gelinėse dangose esančių eterinių aliejų po imobilizavimo identifikavimas ir kiekybinis vertinimas.* Į gelines dangas dėta 1 % eterinių aliejų mišinio. Kokybinio HPLC tyrimo metu nustatyta, kad tirtose gelių struktūrose aptiktas timolis, karvakrolis ir mentolis (žr. 2 lentelę). Iš jų daugiausiai nustatyta timolio – 38,7 mg/50 g ir mentolio – 18,5 mg/50 g. Bendras eterinių aliejų kiekis geliuose sudarė 58 mg/ 50 g.

**2 lentelė.** Kiekybinės chromatografijos metu nustatyti eterinių aliejų kiekiai 50 gramų gelio dangos.

Junginio pavadinimas	Junginio kiekis gelyje po gamybos, mg
Timolis	38,7
Karvakrolis	0,8
Mentolis	18,5
<b>Bendras kiekis</b>	<b>58,0</b>

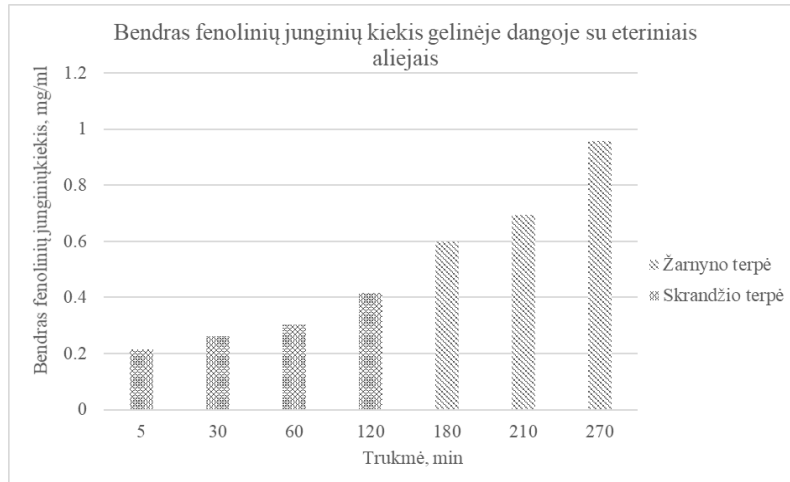
*In vitro virškinamumo testai.* Virškinamumo testai buvo atliekami su aviečių išspaudų geliais, ruoštais iš PRB fermentuoto priešpienio, eterinių aliejų ir eterinių aliejų kombinacijos su priešpieniu (sluoksniuotose struktūrose). Visais atvejais jų ruošimui buvo naudota atrinkta sorbitolio ir maltitolio kombinacija.

Laikant gelius su baltyminėmis medžiagomis rūgštinėje terpėje, buvo fiksuota fenolinių junginių didėjimo tendencija (žr. 3 pav.). Kuo ilgiau šios rūšies mėginiai buvo rūgštinėje terpėje, tuo daugiau atsipalaidavo fenolinių junginių. Perkėlus šios rūšies mėginius iš pH 2 terpės į pH 7,5, taip pat buvo stebima fenolinių junginių atsipalaidavo didėjimo tendencija. Daugiausiai fenolinių junginių atsipalaidavo dangose, ruošiose su PRB fermentuotu priešpieniu po 270 min.



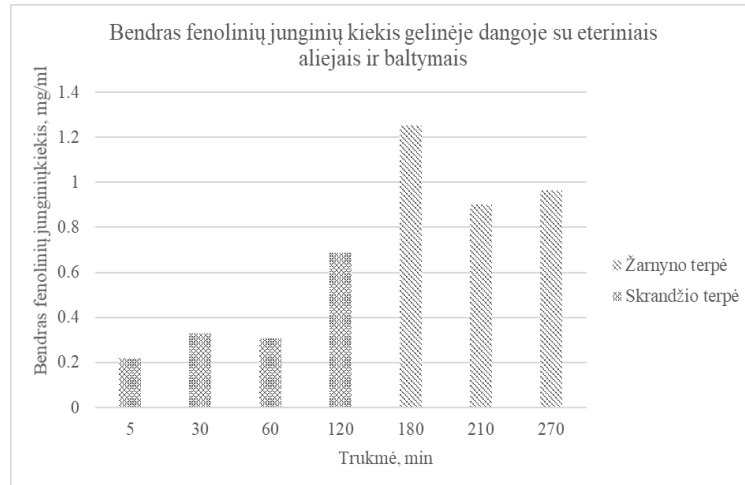
**3 pav.** Bendro fenolinių junginių kiekio tyrimai *in vitro* bandymo metu aviečių išspaudų geliuose su baltyminėmis medžiagomis

Vertinant *in vitro* bandymo metu gelius su eterinių aliejų priedais, fenolinių junginių kiekis (žr. 4 pav.) didėjo, ilgėjant išlaikymo trukmei (pH 2 ir pH 7,5). Didžiausias fenolinių junginių kiekis buvo nustatytas po 270 min. esant pH 7,5.



**4 pav.** Bendro fenolinių junginių kiekio tyrimai *in vitro* bandymo metu aviečių išspaudų geliuose su eteriniais aliejais

Sluoksniuotose geliuose, ruošose su eteriniais aliejais ir baltymais (žr. 5 pav.) fenolinių junginių atsipalaidavimas nebuvo tolygus (pH 7,5), fiksuojant didžiausią fenolinių junginių koncentraciją po 180 min. ir tolesnį jų mažėjimą.



**5 pav.** Bendro fenolinių junginių kiekio tyrimai *in vitro* bandymo metu aviečių išspaudų gelinėse dangose susidedančios iš eterinių aliejų kombinacijos su baltymais (sluoksniuotose struktūrose)

## Išvados

1. Aviečių išspaudose bendras fenolinių junginių kiekis sudarė 0,8 mg/g ir pagal kokybinę HPLC analizę jame vyrauja Elago rūgštis ir hiperozidas.
2. Antimikrobinėmis savybėmis pasižyminčių eterinių aliejų mišinyje vyravo timolis (38,7 mg/ 50 g), karvakrolis (0,8 mg/ 50 g) ir mentolis (18,5 mg/ 50 g).
3. Priimtinausia struktūra pasižymėjo aviečių išspaudų geliai, ruošti su: (i) sorbitoliu ir maltitoliu bei agaru, į kurias buvo imobilizuotas eterinių aliejų mišinys; (ii) sorbitoliu ir agaru bei antimikrobinėmis savybėmis pasižyminčiu fermentuotu priešpieniu.
4. Efektyviausios *in vitro* tyrimų metu buvo aviečių išspaudų gelių sudėties kombinacijos su baltyminių medžiagų priedais, sąlygojančios didžiausią fenolinių junginių atsipalaidavimą skirtingose pH (2 ir 7,5) terpėse. Be to, efektyviu fenolinių junginių atsipalaidavimu pasižymėjo sluoksniuoti geliai, kombinuojant jų ruošimui eterinius aliejus ir antimikrobines baltymines medžiagas.

Mokslinis tyrimas finansuotas/finansuojamas Europos regioninės plėtros fondo lėšomis pagal priemonės Nr. 01.2.2-LMT-K-718 veiklą „Aukšto lygio tyrėjų grupių vykdomi moksliniai tyrimai“.

### Literatūra

1. F. Devlieghere, L. Vermeiren, J. Debevere, New preservation technologies: Possibilities and limitations. *International Dairy Journal*, **14**, 273–285 (2004).
2. A. Stavropoulou, K. Loulakakis, N. Magan, N. Tzortzakis, Origanum dictamnus oil vapour suppress the development of grey mould in eggplant fruit and in vitro. *BioMed Research International*, **2014**, 1-11 (2014).
3. S. Burst, Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *International Journal of Food Microbiology*, **94**, 223–253 (2004)
4. J.J. Vulić, A. S. Velićanski, V. Šaponjac, Antioxidant, antiproliferative and antimicrobial activity of freeze-dried raspberry. *Acta periodica technologica*, **45** (45), 99-116 (2014).
5. S. Dzik, B. Miciński, I. Aitzhanova, Properties of bovine colostrum and the possibilities of use. *Polish annals of medicine*, **24**, 295-299 (2017).
6. S. Skrovankova, D. Sumczynski, J. Mlcek, Bioactive Compounds and Antioxidant Activity in Different Types of Berries. *International Journal of Molecular Sciences*, **16**, 673-706 (2015).
7. SHANTHA, L., Colon Targeted Delivery Systems: Review of Polysaccharides for Encapsulation and Delivery. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **45** (4), 451-458 (2007).
8. M. Liaudanskas, P. Viškelis, V. Jakštas, Application of an Optimized HPLC Method for the Detection of Various Phenolic Compounds in Apples from Lithuanian Cultivars. *Journal of Chemistry*, **2014**, 1-10 (2014).
9. M. Kazazic, M. Djapo, E. Ademovic, Antioxidant activity of water extracts of some medicinal plants from Herzegovina region. *International Journal of Pure & Applied Bioscience*, **4** (2), 85-90 (2016)
10. M. Chávarri, I. Marañón, R. Ares, Microencapsulation of a probiotic and prebiotic in alginate-chitosan capsules improves survival in simulated gastro-intestinal conditions. *International Journal of Food Microbiology*, **142**, 185–189 (2010).
11. N. D. Polovic, R. V. Pjanovic, L. M. Burazer, Acid-formed pectin gel delays major incomplete kiwi fruit allergen Act c 1 proteolysis in in vitro gastrointestinal digestion. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **89**, 8-14 (2009).

# 3-[(4-METOKSIFENIL)AMINO]PROPANHIDRAZIDO DARINIŲ SINTEZĖ IR JŲ BIOLOGINIO AKTYVUMO NUSTATYMAS

Arnas Klevinskas, Ingrida Tumosienė, Ilona Jonuškienė, Kristina Kantminienė

<sup>1</sup> Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, 50254 Kaunas  
[arnas.klevinskas@ktu.lt](mailto:arnas.klevinskas@ktu.lt)

## Įvadas

Jau virš 70 metų antibiotikai sėkmingai naudojami įvairių bakterijų sukeltamų infekcinių ligų gydymui. Šių vaistų dėka ženkliai sumažėjo infekcinių susirgimų ir mirčių nuo jų skaičius. Tačiau, šie vaistai naudojami taip plačiai ir neatsakingai bei pakankamai ilgai, kad mikroorganizmai sugebėjo prisitaikyti ir tampa atsparūs antibiotikų poveikiui. Vienas iš šiuolaikinio pasaulio iššūkių yra nuolat augantis antibiotikams atsparių bakterijų sukeltų infekcijų skaičius. Pasaulio sveikatos organizacijos (PSO) duomenimis atsparumas plačiai paplitusioms bakterijoms jau pasiekė kritinį lygį [1]. Bakterijų atsparumo antibiotikams problemos sprendimas yra viena iš prioritetinių PSO veiklos sričių. Vienas iš kelių šiai problemai spręsti, kuriuos numato PSO, yra naujų antibakterinių preparatų paieška ir sintezė.

Antioksidantai yra junginiai, lėtinantys arba slopinantys oksidacijos procesus, atsirandančius dėl reaktyviųjų deguonies dalelių, kurias gamina gyvi organizmai dėl ląstelių metabolizmo, ir aplinkos veiksnių. Reaktingi laisvieji radikalai gali pažeisti ląstelių struktūras, tokias kaip angliavandeniai, nukleorūgštys, lipidai ir baltymai bei pakeisti jų funkcijas [2]. Oksidacinis stresas gali būti viena iš priežasčių, paskatinančių įvairius patologinius pakitimus, tokius kaip AIDS, artritas, astma, autoimuninės ligos, vėžiniai susirgimai, širdies ir kraujagyslių sistemos sutrikimai, katarakta, diabetas, Alzheimerio liga ir Parkinsono demencija [3]. Antioksidantai dalyvauja organizmo gynybos nuo patologijų, susijusių su laisvųjų radikalų poveikiu, mechanizme [4].

Pastaruoju metu įvairių disciplinų mokslininkai plačiai tiria natūralius ar sintetina naujus junginius kaip galimus antioksidantus, galinčius užkirsti kelią ar sumažinti oksidacinio streso poveikį ląstelėms.

Junginiai, savo struktūroje turintys hidrazono fragmentus, susilaukia ypatingo dėmesio medicininėje chemijoje dėl plataus biologinio aktyvumo spektro, tarp jų ir antibakterinių bei antioksidacinių savybių [5–8].

Šio projekto tikslas – naujų biologiškai aktyvių 3-[(4-metoksifenil)amino]propanhidrazido ir karbonilinių junginių reakcijos produktų sintezė bei jų antibakterinio ir antioksidacinio aktyvumo tyrimas.

## Tyrimo objektas ir metodika

Pradinis junginys, 3-[(4-metoksifenil)amino]propanhidrazidas (**1**), susintetintas pagal literatūroje aprašytą metodiką [9, 10]. Hidrazido **1** reakcijų su dipakeistais ketonais metu susintetinti atitinkami hidrazonai **2–11** (Schema) [11]. Hidrazoną **2** paveikus acto rūgšties anhidridu, susintetintas acilintas darinys **12** [12]. Hidrazidui **1** reaguojant su ftalio rūgšties anhidridu 1,4-dioksano tirpale, susintetintas ftalimido darinys **13** [13].

Susintintų junginių **1–13** antibakterinio aktyvumo prieš *Escherichia coli*, *Xanthomonas campestris* ir *Rhizobium radiobacter* bakterijas tyrimai atlikti agaru difuziniu metodu [14]. Junginių **1–13** antioksidacinis aktyvumas ištirtas DPPH (*angl.* 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl assay) [13, 15], FRAP (*angl.* Ferric reducing antioxidant power assay) [16, 17] ir ABTS (*angl.* 2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid assay) [18] metodais.

## Rezultatai ir jų aptarimas

Siekiant susintetinti hidrazono darinius, savo struktūrose turinčius įvairius aromatinis ar heterociklinius fragmentus, antibakterinio ir antioksidacinio aktyvumo tyrimams bei struktūros įtakos junginio aktyvumui įvertinimui, buvo atliktos 3-[(4-metoksifenil)amino]propanhidrazido (**1**) reakcijos su acetofenonu, propiofenonu, 3'-aminoacetofenonu, 4'-aminoacetofenonu, 3',4'-dimetoksiacetofenonu, 1'-acetonafonu, 2'-acetonafonu, 2-acetilfuranu, 2-acetiltiofenu ir 2-propioniltiofenu metanolyje reakcijos mišinio virimo temperatūroje 4–48 h (Schema).

Sintetinant hidrazonus **3**, **5**, **8**, **10**, **11** į reakcijos mišinį buvo įlašintas katalizinis acto rūgšties kiekis. Visų susintetintų junginių struktūros patvirtintos, remiantis  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR, IR bei masių spektrų duomenimis.

3-((4-Metoksifenil)amino)-*N'*-(1-feniletiliden)propanhidrazidas (**2**) susintetintas 54 % išeiga. Jo  $^1\text{H}$  BMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) spektre nelieta  $\text{NH}_2$  grupei priskirto singletas, kuris matomas pradinio hidrazido **1  $^1\text{H}$  BMR spektre, ir atsiranda singletas ties 2,25 m.d. ( $\text{CH}_3$ ) ir multiptetas 7,33–7,82 m.d. intervale, kuris patvirtina antro benzeno žiedo buvimą junginio **2** struktūroje. Hidrazono **3**  $^1\text{H}$  BMR spektre triptetas ties 1,01 m.d. ir dviems protonams integruotas multiptetas 2,75–2,83 m.d. intervale priskirti etilgrupės protonams. Hidrazidui **1** reaguojant su 3-aminoacetofenonu ir 4-aminoacetofenonu išeiga, artima 50 %, susintetinti atitinkami hidrazonai **4** ir **5**. Šių junginių  $^1\text{H}$  BMR spektre esantys singletai 5,1–5,4 m.d. intervale įrodo aminogrupės buvimą.**

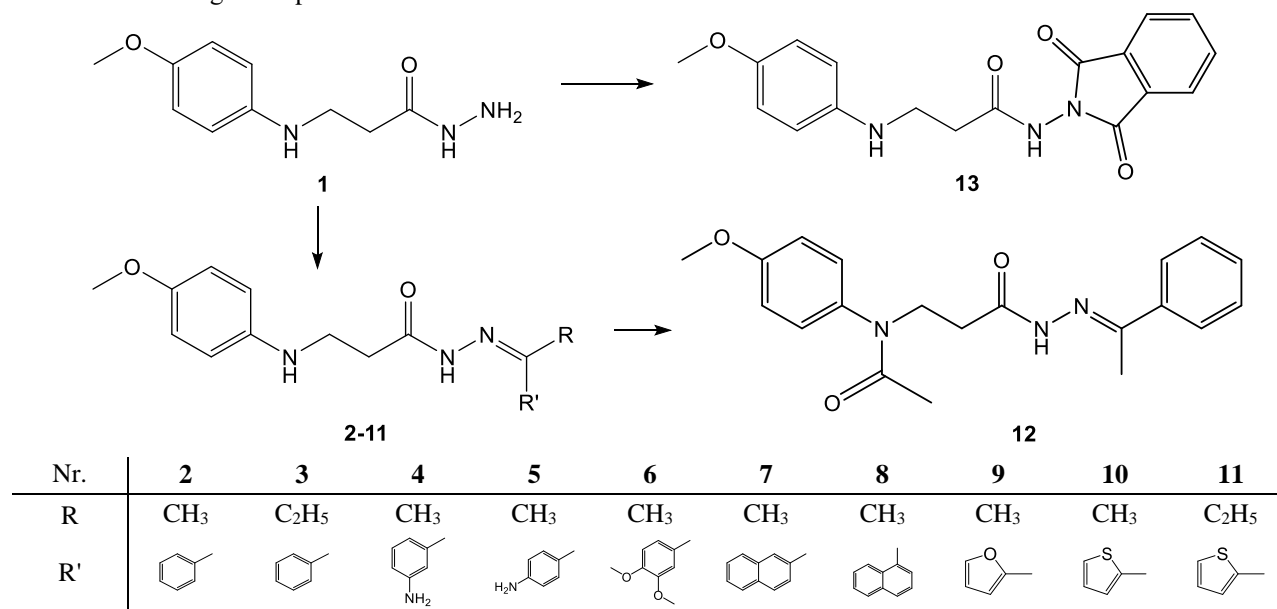
*N'*-(1-(3,4-Dimetoksifenil)etiliden)-3-((4-metoksifenil)amino)propanhidrazido (**6**)  $^1\text{H}$  BMR spektre 3,4-dimetoksifenilfragmento buvimą junginio struktūroje patvirtina nauji metoksigrupių singletai ties 3,73, 3,78, 3,81 ir 3,84 m.d. Naftaleno fragmentus turintys hidrazonai **7** ir **8** susintetinti 30–50 % išeiga. Jų  $^1\text{H}$  BMR spektruose stebimas padidėjęs protonų skaičius aromatinėje spektro dalyje.

Hidrazidui **1** reaguojant su 2-acetilfuranu metanolyje, 54 % išeiga susintetintas *N'*-(1-(furan-2-il)etiliden)-3-((4-metoksifenil)amino)propanhidrazidas (**9**), o reakcijose su 2-acetiltiofenu ir 2-propioniltiofenu gauti atitinkami hidrazonai **10** ir **11**, struktūroje turintys tiofeno žiedą, kurio buvimą junginių struktūrose patvirtina  $^1\text{H}$  BMR spektre matomi CH grupių signalai 7,04–7,57 m.d. intervale.

DMSO tirpale dėl apsunkinto sukimosi apie hidrazonų struktūroje esančią amidogrupę susidaro posūkio izomerų mišiniai. Tai patvirtina junginių **2–11**  $^1\text{H}$  BMR spektruose esantys dvigubi CO-NH grupės protonų signalų rinkiniai, kurių intensyvumo santykis yra 0,6 : 0,4. Šių junginių  $^{13}\text{C}$  BMR spektruose C=N fragmento anglies atomo signalas stebimas 147–155 m.d srityje.

3-((4-Metoksifenil)amino)-*N'*-(1-feniletiliden)propanhidrazidą (**2**) pavirinus su acto rūgšties anhidridu metanolyje 2 h, susintetintas acilintas darinys **12**.

Hidrazido **1** reakcijos su ftalio rūgšties anhidridu 1,4-dioksane reakcijos mišinio virimo temperatūroje metu susintetintas ftalimido darinys **13**. Po reakcijos ftalio rūgšties anhidrido perteklius suhidrolizuotas  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Šio junginio  $^1\text{H}$  BMR spektre 7,36-7,70 m. d. intervale esantis multiptetas, integruotas 4 protonams, priskirtas benzeno žiedo ftalimido fragmente protonams.



Schema. Junginių **2–13** sintezė

Susintetintų junginių 1–13 antibakterinio aktyvumo prieš *E. coli*, *X. campestris* ir *R. radiobacter* bakterijas agaru difuziniu metodu tyrimų rezultatai pateikti 1 lentelėje. Palyginimui nustatytas ir plataus spektro antibiotiko Cefuroksimo poveikis tirtoms bakterijoms.

Geriausiai *E. coli* bakterijas slopina hidrazonas 9, turintis vienodą struktūrinį elementą, furano žiedą, kaip ir palyginimui naudotas antibiotikas Cefuroksimas. Labai panašiai *E. coli* bakterijas veikė ir naftaleno darinys 8. Net 4 susintetintų junginių (3, 4, 5 ir 11) poveikis *X. Campestris* bakterijoms yra geresnis nei palyginimui naudoto antibiotiko. Pažymėtina, kad metilo grupės (2 ir 10) pakeitimas etilo grupe (3 ir 11) ženkliai padidina junginio aktyvumą. *R. radiobacter* bakterijų augimą geriausiai slopina aminodariniai 4 ir 5.

**1 lentelė.** Junginių 1–13 inhibicijos zonų skersmenys

Junginys	Inhibicijos zonos skersmuo, cm		
	<i>E.coli</i>	<i>X. campestris</i>	<i>R. radiobacter</i>
	1000 µg/cm <sup>3</sup>	1000 µg/cm <sup>3</sup>	1000 µg/cm <sup>3</sup>
1	0,90	0,70	0,70
2	0,77	0,70	0,70
3	0,78	0,98	0,70
4	0,65	0,90	0,90
5	0,80	0,90	0,90
6	0,83	0,70	0,70
7	0,80	0,70	0,00
8	0,97	0,70	0,70
9	0,98	0,00	0,83
10	0,77	0,70	0,00
11	0,70	0,90	0,86
12	0,80	0,70	0,70
13	0,70	0,70	0,70
<b>Cefuroksimas</b>	1,00	0,80	0,90

Susintetintų junginių 1–11 ir 13 antioksidacinio aktyvumo tyrimų rezultatai pateikti 2 lentelėje. Palyginimui DPPH, FRAP ir ABTS metodais nustatytas ir geromis antioksidacinėmis savybėmis pasižyminčios askorbo rūgšties antioksidacinis aktyvumas.

**2 lentelė.** Junginių 1–11 ir 13 antioksidacinio aktyvumo tyrimų rezultatai

Junginys	Antioksidacinis aktyvumas		
	DPPH, %	FRAP, µmol/dm <sup>3</sup>	ABTS, %
1	54,98	929,21	96,85
2	33,18	316,85	98,54
3	0,00	485,96	97,98
4	0,00	406,18	96,85
5	0,00	323,03	96,85
6	65,40	321,35	96,63
7	78,67	217,42	86,63
8	58,77	264,61	85,51
9	50,24	466,85	97,30
10	73,46	350,56	96,97
11	55,92	369,10	97,98
13	79,62	327,53	96,18
Askorbo rūgštis	74,37	470,79	100,00

Tiriant susintetintų junginių **1–11** ir **13** antioksidacinį aktyvumą DPPH metodu, nustatyta, kad naftaleno darinys **7** (78,67 %) ir ftalimido darinys **13** (79,62 %) pasižymi geresniu antioksidaciniu aktyvumu nei askorbo rūgštis. Tiriant antioksidacinį aktyvumą FRAP metodu, pradinio hidrazido **1** aktyvumas (929,21  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) viršija askorbo rūgšties antioksidacinį aktyvumą (470,79  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) beveik 2 kartus. ABTS metodu nustatyta, kad beveik visų susintetintų junginių antioksidacinis aktyvumas yra artimas askorbo rūgšties aktyvumui.

## Išvados

1. 3-[(4-Metoksifenil)amino]propanhidrazido reakcijų su dipakeistais ketonais metu susintetinti atitinkami hidrazonai, turintys aromatinius ir heterociklinius fragmentus. Ištirta 3-((4-metoksifenil)amino)-*N'*-(1-feniletiliden)propanhidrazido acilinimo reakcija.

2. 3-[(4-Metoksifenil)amino]propanhidrazido reakcijos su ftalio rūgšties anhidridu metu susintetintas atitinkamas ftalimido darinys.

3. Nustatyta, kad *N'*-(1-(furan-2-il)etiliden)-3-((4-metoksifenil)amino)propanhidrazidas geriausiai slopina *E. coli* bakterijų augimą, 3-((4-metoksifenil)amino)-*N'*-(1-fenilpropiliden)propanhidrazidas yra aktyviausias prieš *X. Campestris* bakterijas, o *R. radiobakter* bakterijos mažiausiai atsparios aminogrupę turintiems hidrazonams.

4. Geriausiu antioksidaciniu veikimu, nustatytu DPPH metodu, pasižymi 3-((4-metoksifenil)amino)-*N'*-(1-naftalen-1-il)etiliden)propanhidrazidas ir *N*-(1,3-dioksoizolidin-2-il)-3-((4-metoksifenil)amino)propenamidas.

## Literatūra

1. World Health Organization. Antimicrobial resistance: global report on surveillance. Geneva, Switzerland: WHO Press, (2014).
2. E. Birben, U.M. Sahiner, C. Sackesen, S. Erzurum, O. Kalayci, Oxidative Stress and Antioxidant Defense. World Allergy Organization Journal, **5**, 9–19 (2012).
3. V. Sindhi, V. Gupta, K. Sharma, S. Bhatnagar, R. Kumari, N. Dhaka, Potential applications of antioxidants: a review. Journal of Pharmacy Research **7**, 828–835 (2013).
4. A.M. Pisoschi, G.P. Negulescu, Methods for total antioxidant activity determination: A Review. Biochemistry and Analytical Biochemistry, **1**, 106, (2011).
5. G. Martelli, D. Giacomini, Antibacterial and antioxidant activities for natural and synthetic dual active compounds. European Journal of Medicinal Chemistry, **158**, 91–105 (2018).
6. I. Tumosienė, A. Peleckis, I. Jonuškienė, R. Vaickelionienė, K. Kantminienė, J. Šiugždaitė, Z.J. Beresnevičius, V. Mickevičius, Synthesis of novel 1,2- and 2-substituted benzimidazoles with high antibacterial and antioxidant activity. Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, **149**, 577–594 (2018).
7. N.O. Anastassova, D.Y. Yancheva, A.T. Mavrova, M.S. Kondeva-Burdina, V.I. Tzankova, N.G. Hristova-Avakumova, V.A. Hadjimitova, Design, synthesis, antioxidant properties and mechanism of action of new *N,N'*-disubstituted benzimidazole-2-thione hydrazone derivatives. Journal of Molecular Structure, **1165**, 162–176 (2018).
8. M. Demurtas, A. Baldisserotto, I. Lampronti, D. Moi, G. Balboni, S. Pacifico, S. Vertuani, S. Manfredini, V. Onnis, Indole derivatives as multifunctional drugs: Synthesis and evaluation of antioxidant, photoprotective and antiproliferative activity of indole hydrazones. Bioorganic Chemistry, **85**, 568–576 (2019).
9. M. Farahani, J.M. Antonucci, L.R. Karam, A GC-MS Study of the Addition Reaction of Aryl Amines with Acrylic Monomers. Journal of Applied Polymer Science, **67**, 1545–1551 (1998).
10. K. Rutkauskas, I. Tumosienė, K. Kantminienė, Z.J. Beresnevičius, Synthesis and heterocyclization of *N*-[4-(1,3-benzothiazol-2-yl)phenyl]- $\beta$ -alanines. Chemija, **23**, 312–321 (2012).
11. I. Tumosienė, Z.J. Beresnevičius, K. Kantminienė, G. Mikulskienė, Synthesis of 3-[[2-(*N*<sup>1</sup>-alkylidenehydrazinocarbonyl)ethyl] (4-alkoxyphenyl)amino]propanohydrazide derivatives and analysis of their isomer composition. Chemija, **19**, 44–51 (2008).
12. I. Tumosienė, I. Jonuškienė, K. Kantminienė, Z.J. Beresnevičius, The synthesis of *S*-substituted derivatives of 3-[2-[(4-methylphenyl)amino]ethyl]-4-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazole-5-thiones and their antioxidative activity. Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly, **145**, 319–327 (2014).
13. I. Tumosienė, K. Kantminienė, I. Jonuškienė, A. Peleckis, S. Belyakov, V. Mickevičius, Synthesis of 1-(5-Chloro-2-hydroxyphenyl)-5-oxopyrrolidine-3-carboxylic Acid Derivatives and their antioxidant activity. Molecules, **24**, 971 (2019).
14. I. Parašotas, E. Urbonavičiūtė, K. Anusevičius, I. Tumosienė, I. Jonuškienė, K. Kantminienė, R. Vaickelionienė, V. Mickevičius, Synthesis and biological evaluation of novel Di- and trisubstituted thiazole derivatives. Heterocycles, **94**, 1074–1097 (2017).
15. C.F.R. Ferreira, P. Baptista, M. Vilas-Boas, L. Barros, Free-Radical Scavenging Capacity and Reducing Power of Wild Edible Mushrooms from Northeast Portugal: Individual Cap and Stipe Activity. Food Chemistry, **100**, 1511–1516 (2007).

16. D. Huang, B. Ou, R.L. Prior, The Chemistry behind Antioxidant Capacity Assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **53**, 1841-1856 (2005).
17. H.S. Kareem, N. Nordin, T. Heidelberg, A. Abdul-Aziz, A. Ariffin, Conjugated Oligo-Aromatic Compounds Bearing a 3,4,5-Trimethoxy Moiety: Investigation of Their Antioxidant Activity Correlated with a DFT Study. *Molecules*, **21**, 224 (2016).
18. H. Venkatachalam, Y. Nayak, B. S. Jayashree, Evaluation of the Antioxidant Activity of Novel Synthetic Chalcones and Flavonols. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, **3**, 216–219 (2012).

### **Padėka**

Moksliniai tyrimai finansuoti pagal ES fondų investicinių veiksmų programos priemonės Nr. 09.3.3-LMT-K-712 „Mokslininkų, kitų tyrėjų, studentų mokslinės kompetencijos ugdymas per praktinę mokslinę veiklą“ veiklos „Studentų gebėjimų vykdyti MTEP veiklą ugdymas“ projektą Nr. K712100091.

# Kanapių sėklų ir fermentuotų jų produktų įtaka ruginės duonos kokybei ir juslinėms savybėms

Evelina Klinkovaitė, Dalia Čižeikienė

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT – 50254 Kaunas

[evelina.klinkovaitė@ktu.edu](mailto:evelina.klinkovaitė@ktu.edu)

## Ivadas

Kanapės (*Cannabis sativa*) – vienmetis pluoštinis augalas, kilęs iš centrinės Azijos ir šiuo metu auginamas daugelyje pasaulio šalių. Kanapės panaudojimo būdai apima maisto produktus, tekstilės gaminius, statybines medžiagas, kurą, bioplastiką. Kanapė yra vienas iš nedaugelio augalų, kuris pasižymi gausiu skaidulinių medžiagų kiekiu, aliejingumu, didele biomase bei maistine verte. Nustatyta, jog *Cannabis sativa* sėkloje yra apie 28-35% riebalų, iš kurių daugiau kaip 80 % visų riebalų sudaro polinesočiosios riebalų rūgštys, tokios kaip linolo (18:2 ω-6) ir α-linolenoleno (18:3 ω-3) rūgštys, santykiu 3:1 [1,2]. Taip pat, savo sudėtyje turi 20-30 % angliavandenių, 10-15 % skaidulinių medžiagų bei mikroelementų [5]. Kanapių sėklos ypatingai vertinamos dėl savo baltymų kiekio – jose skaičiuojama daugiau nei 20 aminorūgščių, tarp kurių yra devynios nepakeičiamos aminorūgštys. Pagrindiniai kanapių baltymai yra edestinas ir albuminas, kurie pasižymi lengvu virškinimu [3]. Be to, kanapių sėklos pasižymi puikiu mikroelementų ir vitaminų šaltiniu. Jose gausu riebaluose tirpių vitaminų bei B grupės vitaminų [4]. Kanapės gali turėti psichotropinių medžiagų, tokių kaip tetrahidrokanabinolio (THC) – kanabinoido, gerai žinomo dėl savo psichotropinių savybių. Kanapėse įprastai aptinkama 0,1-0,3 % THC, kai tuo tarpu rūkomoje marihuanoje randama iki 20 % šios medžiagos [5,6]. Nuo 2014 m. sausio 1 d. įsigaliojus pluoštinių kanapių įstatymui, Lietuvos ūkininkams leidžiama legaliai auginti, perdirbti, eksportuoti ir importuoti pluoštinių veislių kanapes, kuriose THC kiekis neviršija 0,2 %. Atsižvelgiant į vis didėjantį visuomenės susidomėjimą sveika, subalansuota mityba, maisto pramonėje nuolat kuriami vis nauji maisto produktai, praturtinti medžiagomis, didinančiomis maistinę vertę. Dėl savo išskirtinės maistinės vertės bei teigiamo poveikio žmogaus sveikatai, kanapių sėklos yra viena iš populiariausių sudedamųjų dalių grūdinių kultūros produktų gamyboje.

*Darbo tikslas - nustatyti fermentuotų ir nefermentuotų kanapių sėklų produkto, paruošto fermentacijai naudojant *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus plantarum* bei *Lactobacillus brevis* kultūras, įtaką visų grūdo dalių ruginės duonos kokybei ir juslinėms savybėms.*

## Tyrimo objektai ir metodai

Tyrimų metu buvo naudotos ekologiškos kanapių sėklos, kurių drėgnis 6,925 %, bei pieno rūgšties bakterijos – *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus plantarum* ir *Lactobacillus brevis*, anksčiau išskirtos iš duonos raugu. Taip pat naudotas pilno grūdo ruginių miltų raugas, kuris buvo rauginamas 25 °C temperatūroje.

Fermentuoti produktai ruošti skirtingo drėgnio (40, 50, 55, 60 ir 70 % sausųjų medžiagų). Sumaišius, atitinkamomis proporcijomis sterilizuotas sėklas ir vandenį, mėginiai fermentuoti su pieno rūgšties bakterijomis (inokuluota 2 proc. šviežių 24 val. augintų pieno rūgšties bakterijų suspensijos). Kiekvieno drėgnio bandiniai turėjo po du pakartojimus. Paruošti kanapių sėklų raugai buvo fermentuoti 37°C temperatūroje 72 val. Kas 24 val. buvo matuotas *aktyvusis rūgštingumas (pH)* ir bendrasis titruojamasis rūgštingumas (BTR).

Sekančio etapo metu sudarytos keturios ruginės duonos receptūros (1 lentelė): (i) ruginė duona (kontrolinis variantas), (ii) ruginė duona su smulkintomis kanapių sėklomis, (iii) ruginė duona su smulkintomis ir fermentuotomis kanapių sėklomis, (iiii) ruginė duona su nesmulkintomis kanapių sėklomis.

**2 lentelė.** Ruginės duonos receptūros

Žaliavos	Kiekis, g			
	Kontrolinis variantas	Su sveikomis kanapių sėklomis	Su smulkintomis kanapių sėklomis	Su fermentuotomis smulkintomis kanapių sėklomis
Ruginiai miltai	500	443,6	443,6	500
Sveikos kanapių sėklos	-	56,4	-	-
Smulkintos kanapių sėklos	-	-	56,4	-
Kanapių sėklų fermentuotas produktas	-	-	-	105
Druska	10	10	10	10
Ruginis raugas	350	350	350	245
Vanduo	360	360	360	360

\* Kanapių sėklų fermentuotas produktas buvo sudarytas iš 50 % *L. acidophilus* ir 50 % *L. plantarum* fermentuoto produkto (50 % drėgnio). Kanapių produktai fermentuoti 37 °C temperatūroje 72 val.

Duonos tešla buvo paruošta žaliavas maišant maišyklėje 3 min vidutiniu režimu. Suformuoti du vienodo svorio kepaliukai po 585 g, rauginta 2,5val., 22 °C temperatūroje, kildinta dar 3 val. kambario temperatūroje. Duona kepta 230 °C 50 min.

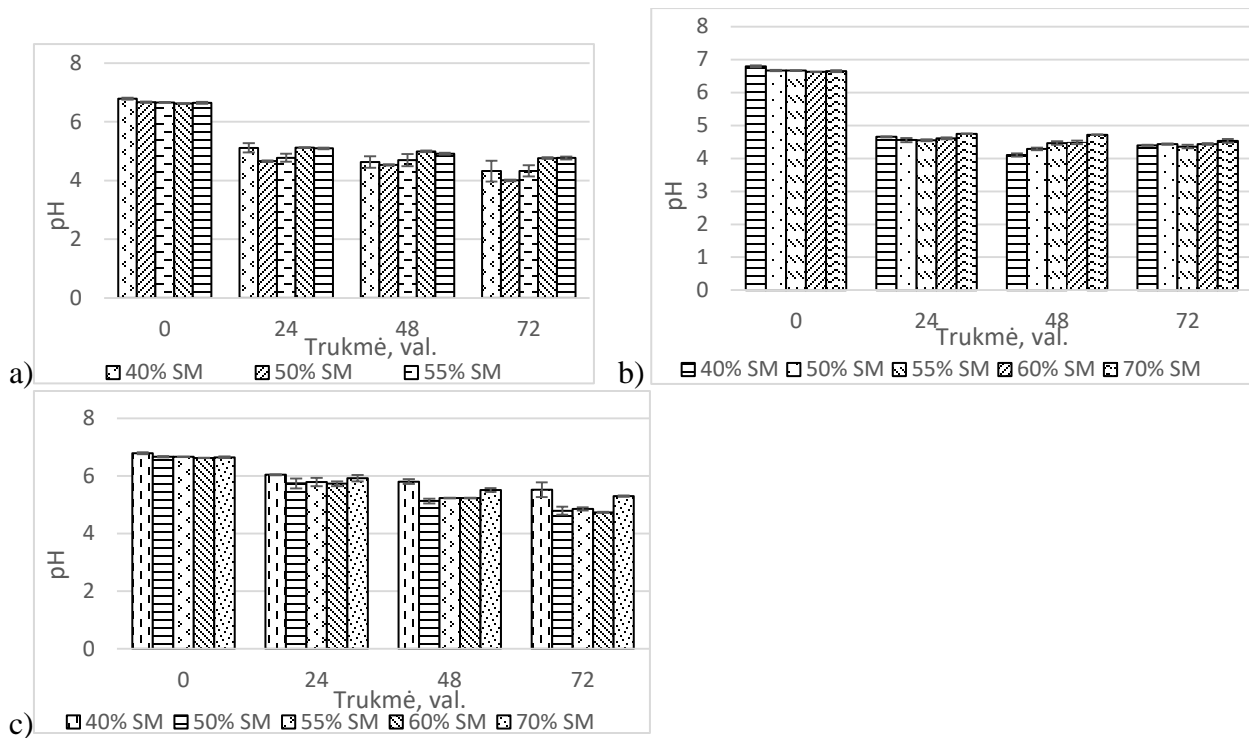
Raugų ir kepinių aktyvusis rūgštingumas (pH) ir bendras titruojamasis rūgštingumas (BTR) nustatyti pagal Juodeikiene ir kt. [7]. Kepinių tyrimai:

- *Drėgmės kiekis.* Tiriamasis produktas buvo džiovintas 140±2°C temperatūroje, kol mėginio masė liko pastovi. Drėgmės kiekis apskaičiuotas pagal masės sumažėjimą procentais.
- *Minkštimo akytumas.* Žuravliovo prietaiso cilindru buvo išpjauti trys minkštimo mėginiai, pasverti ir apskaičiuotas akytumas, %.
- *Kepinio formos išlaikymo rodiklis.* Kepinys buvo perpjautas pusiau, liniuote 0,1cm tikslumu išmatuotas įpjovos aukštis (h) ir skersmuo (d). Apskaičiuotas aukščio ir skersmens santykis (h/d).
- *Juslinis vertinimas.* Jusliškai įvertinti šie rodikliai: aromatas, pjūvio spalva, kietumas kandant, elastingumas, bendras skonis, sūrumas, drėgnumas, rūgštumas, liekamasis skonis, grūdėtumas bei priedų skonis.

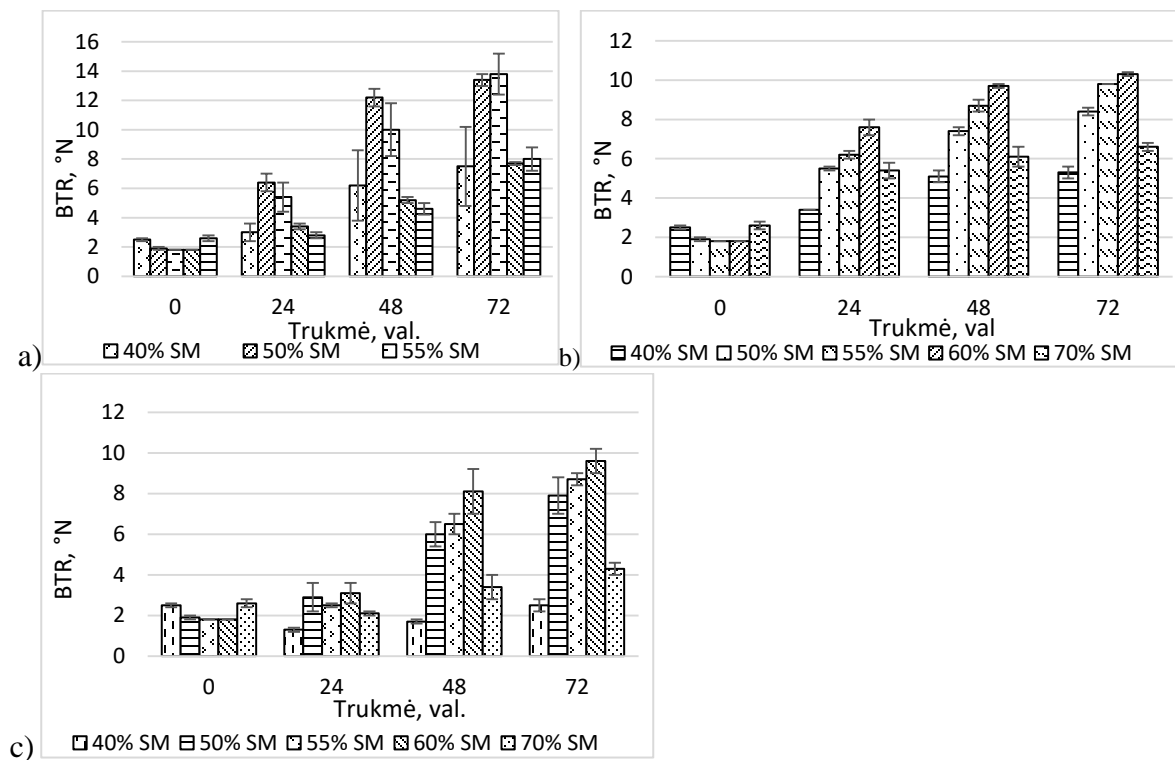
### Rezultatai ir jų aptarimas

Aktyviojo rūgštingumo (pH) pokyčiai, vykstantys kanapių sėklų fermentacijos metu, esant skirtingam sausų medžiagų kiekiui pateikti 1 paveiksle. Ilgėjant fermentacijos laikotarpiui, pH vertės proporcingai mažėjo. Intensyviausias pH žemėjimas pastebėtas po pirmų 24 val. Po 48 val. ir 72 val pH vertės kinta lėčiau. Bendrojo titruojamojo rūgštingumo (BTR) pokyčiai pateikti 2 paveiksle. Didžiausias rūgščių skaičius pasiektas po 48 val. ir 72 val. Palankiausias *Lactobacillus acidophilus* ir *Lactobacillus plantarum* terpės drėgnis buvo esant 50 % ir 55 % s.m., o *Lactobacillus brevis* – 60 % s.m.

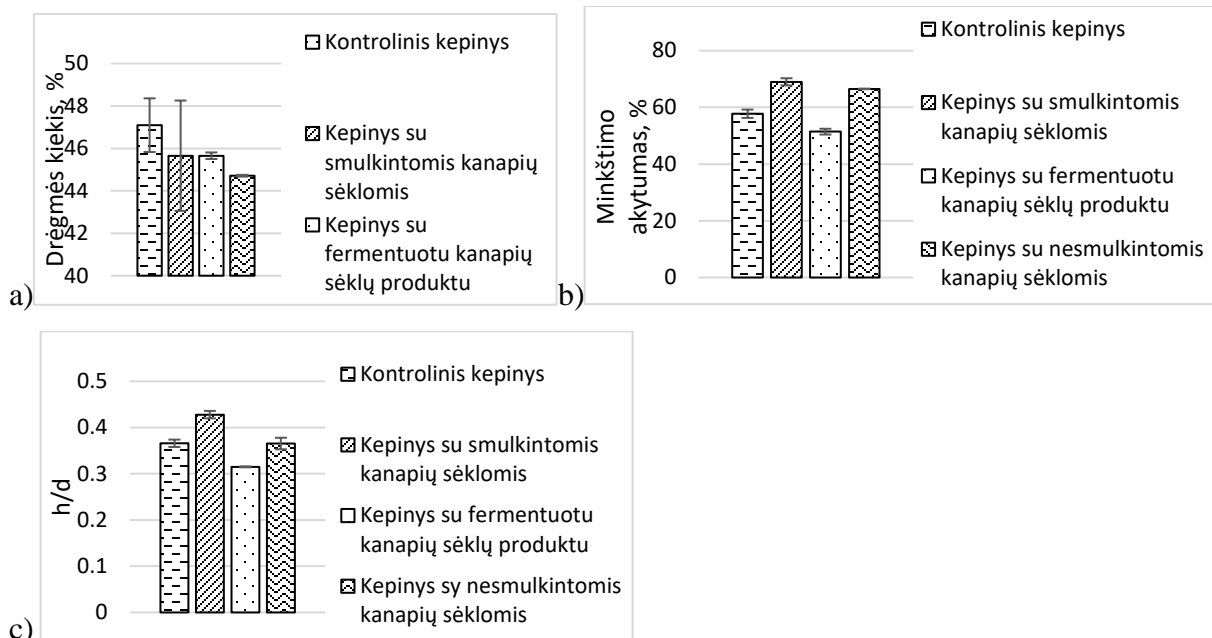
Kanapių sėklų ir jų produktų įtaka duonos minkštimo drėgniui, akytumui ir formos išlaikymui pateikta 3 paveiksle. Didžiausias drėgmės kiekis buvo kontrolinio ruginio kepinio. Mažiausias minkštimo drėgmės kiekis buvo ruginės duonos su smulkintomis kanapių sėklomis. Lyginant su kontrolinio kepinio akytumu, didžiausias akytumo padidėjimas buvo kepinyje su smulkintomis kanapių sėklomis. Taip pat pastebėtas šiek tiek mažesnis akytumo padidėjimas kepinyje su nesmulkintomis kanapių sėklomis. Akytumo sumažėjimu pasižymėjo kepinys su fermentuotu kanapių sėklų produktu. Geriausiai formą išlaikė kepinys su smulkintomis kanapių sėklomis, jo formos išlaikymo rodiklis buvo didžiausias. Mažiausias formos išlaikymo rodiklis nustatytas kepinyje su fermentuotu kanapių sėklų produktu.



**1 pav.** Smulkintų kanapių sėklų produktų pH priklausomybė nuo fermentacijos trukmės ir pienarūgščių bakterijų: a – *L. acidophilus*; b – *L. plantarum*; c – *L. brevis*

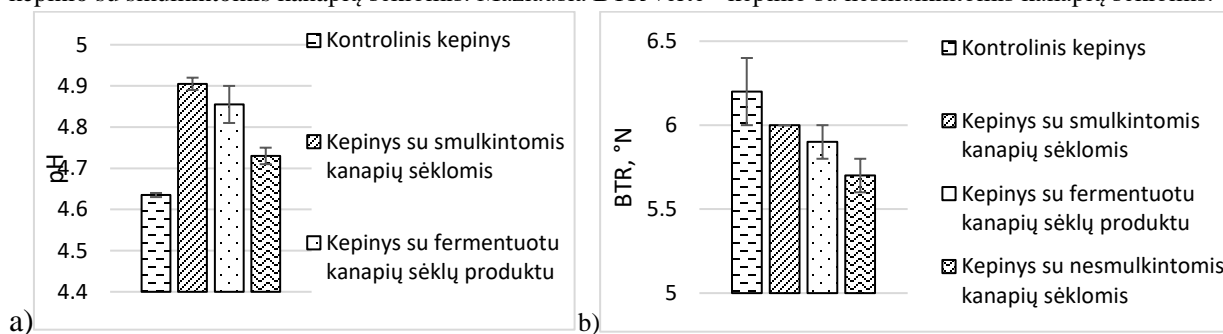


**2 pav.** Smulkintų kanapių sėklų produktų BTR priklausomybė nuo fermentacijos trukmės ir pieno rūgšties bakterijų: a – *L. acidophilus*; b – *L. plantarum*; c – *L. brevis*



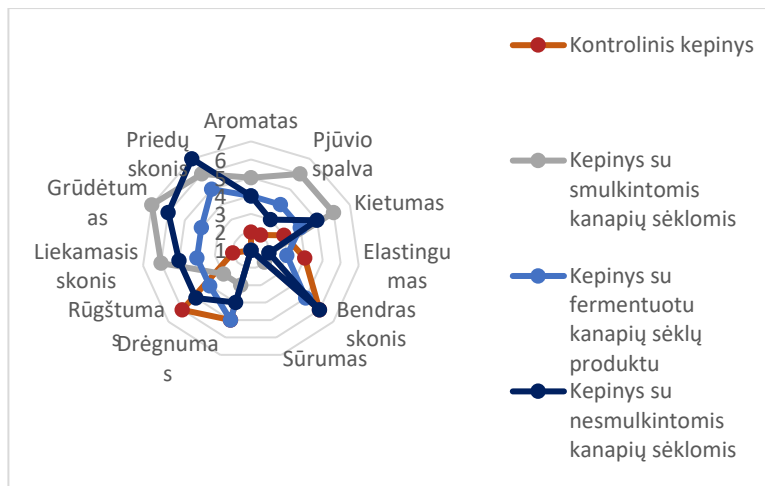
**3 pav.** Kanapių sėklų ir jų produktų įtaka ruginės duonos minkštimo drėgmeniui (a), minkštimo aktyvumui (b) ir formos išlaikymui

Kanapių sėklų ir jų produktų įtaka ruginės duonos pH (a) ir BTR (b) vertėms pateikta 4 paveiksle. Mažiausiu aktyviuoju rūgštingumu ir didžiausiu titruojamuoju rūgštingumu pasižymėjo kontrolinis kepinys. Remiantis rezultatais matyti, jog kanapių sėklų ir jų produktų pridėjimas didina pH vertes, bei mažina BTR vertes. Didžiausia pH vertė buvo kepinio su smulkintomis kanapių sėklomis. Mažiausia BTR vertė - kepinio su nesmulkintomis kanapių sėklomis.

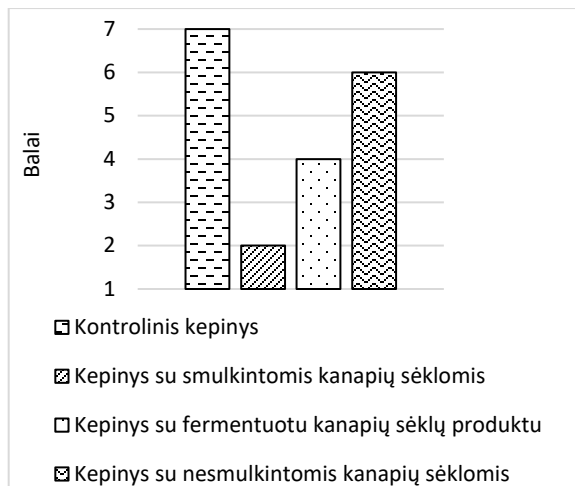


**4 pav.** Kanapių sėklų ir jų produktų įtaka ruginės duonos pH (a) ir BTR (b) vertėms

Duonos juslinių savybių vertinimas pateiktas 5 paveiksle, priimtinumų vertinimas - 6 paveiksle. Priimtinausias buvo kontrolinis kepinys, pasižymintis mažiausiu liekamuoju skoniu, silpniausiu aromatu, šviesiausia pjūvio spalva, minkštumu bei aukščiausiais įvertintu bendru skoniu, elastingumu, rūgštumu ir drėgnumu. Aromatingiausia, kiečiausia, ryškiausia pjūvio spalva, turinti gan intensyvų priedų skonį bei ilgiausiai išliekantį liekamąjį skonį - kepinys su smulkintomis kanapių sėklomis. Tačiau ji aukščiausiais įvertinta grūdėtumo kategorijoje, kas vertintojams buvo mažiausiai priimtina. Kepinys su fermentuotu kanapių sėklų produktu vertintojai priimtinumų skalėje įvertino vidutiniškai. Šis kepinys pasižymėjo dideliu drėgnumu, nežymiai juntamu priedų ir liekamuoju skoniu, grūdėtumu. Antrą vietą pagal priimtumą vertintojai skyrė kepiniai su nesmulkintomis kanapių sėklomis, kurio elastingumas buvo mažiausias, tačiau bendras ir priedų skonis ryškiausias.



5 pav. Duonos jausniųjų savybių vertinimas



6 pav. Kanapių produktų įtaka kepinų bendram priimtinumui

### Išvados

Nustatytas fermentuotų smulkintų kanapių sėklų drėgnis, pH bei BTR vertės, esant skirtingam sausų medžiagų kiekiui bei skirtingai fermentacijos trukmei. Fermentacijos metu buvo pastebėtas pH verčių mažėjimas ir BTR verčių didėjimas. Labiausiai pH ir BTR vertės kito per pirmąsias 24 valandas. Vertinant fermentuotų ir nefermentuotų kanapių sėklų įtaką viso grūdo ruginės duonos kokybei, buvo pastebėta, jog kepiniai su fermentuotu kanapių sėklų produktu pasižymėjo didesniu drėgniu, tačiau mažesniu akytumu ir duonos formos išlaikymu. Lyginant pH ir BTR vertes, kepiniai su smulkintomis kanapių sėklomis turėjo didžiausią pH vertę, o kepiniai su nesmulkintomis kanapių sėklomis mažiausią BTR vertę. Vertinant jausliškai, vertintojai priimtimumo skalėje, kepinį su fermentuotu kanapių sėklų produktu įvertino vidutiniškai. Priimtinausias buvo kontrolinis kepinys. Aromatingiausias, kiečiausias, turintis ryškiausią pjūvio spalvą, gan intensyvų priedų skonį bei ilgiausiai išliekantį liekamąjį skonį buvo kepinys su smulkintomis kanapių sėklomis, tačiau jis buvo mažiausiai priimtinas dėl didžiausio grūdėtumo.

### Literatūros šaltiniai

1. Bartkiene E, Schleinig G, Krungleviciute V ir kt. Development and quality evaluation of lacto-fermented product based on hulled and not hulled hempseed (*Cannabis sativa* L.). *LWT - Food Science and Technology*, **72**, 544-551 (2016).
2. Rong-Rong L, Ping Q, Zhen S ir kt. Hempseed protein derived antioxidative peptides: Purification, identification and protection from hydrogen peroxide-induced apoptosis in PC12 cells. *Food Chemistry*, **123**, 1210-1218 (2010).
3. Seul-Ki P, Jong-Bok S, Mi-Young L. Proteomic profiling of hempseed proteins from Cheungsam. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1824**, 374-382 (2012).
4. Leyva DR, McCullough RS, Pierce GN. *Medicinal Use of Hempseeds (Cannabis sativa L.): Effects on Platelet Aggregation Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention*, 637-646 (2011).
5. Petrović M, Debeljak Ž, Kezić N ir kt. Relationship between cannabinoids content and composition of fatty acids in hempseed oils., *Food Chemistry*, **170**, 218-225 (2015).
6. Hayley AC, Downey LA, Hansen G ir kt. Detection of delta-9-tetrahydrocannabinol (THC) in oral fluid, blood and urine following oral consumption of low-content THC hemp oil, *Forensic Science International*, 101-106 (2018).
7. Juodeikiene G, Salomskiene J, Eidukonyte D ir kt. Wheat bread with new extruded wheat material. *Food Technology and Biotechnology*, **49** (4) 502-510 (2011).

# Cr<sup>3+</sup> JONŲ ĮTAKA DVIBAZIŲ KALCIO HIDROSILIKATŲ SUSIDARYMUI CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O SISTEMOJE

Inga Knabikaitė, Kęstutis Baltakys, Tadas Dambrauskas

Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas  
[inga.knabikaite@ktu.edu](mailto:inga.knabikaite@ktu.edu)

## Įvadas

Kalcio hidrosilikatai (KHS) yra vieni pagrindinių rišančiųjų junginių, susidarantių kietėjant cementiniam akmeniui, gaminant silikatinės plytas ar dujų silikatą ir nulemiančių jų eksploatacines savybes. Visų KHS gaminių pritaikomumas labai priklauso nuo jų struktūros ir savybių [1].

Aluminio komponentą turintys priedai kelia labai didelį susidomėjimą, nes jos yra dažniausiai sutinkamos priemaišos KHS gamybai naudojamų žaliavų [1]. Mišinyje, esant nedideliame Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekiui, jis įsiterpia į KHS struktūrą. Dažniausiai terpiasi į tobermorito ir C-S-H, tačiau gali įsiterpti ir į kitus kalcio hidrosilikatus [2]. Tokie junginiai vadinami – kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais aliuminio jonais [3]. Didėjant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekiui susidaro kalcio hidroaliumosilikatai (KHAS): Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>(OH)<sub>4x</sub> (x > 0), kurie priklauso hidrogranatų grupės junginiams [3]. Baltakys ir kt. [4] nustatė, kad Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedas keičia KHS sintezės mechanizmą ir produktų stabilumą izoterminio išlaikymo metu. Be to, reakcijos pradžioje, priedai mažina Ca(OH)<sub>2</sub> tirpumą ir lėtina dvibazių KHS susidarymą, tačiau skatina KHAS kristalizaciją. Esant dar didesniame Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekiui, susidaro kalcio hidroaluminatai (KHA): Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>(OH)<sub>4x</sub> (x = 0), kurie taip pat priklauso hidrogranatų grupės junginiams.

Granatai yra viena iš didžiausių dalinių silikatų grupių [5]. Hidrogranatų grupės junginių hidroterminė sintezė CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O sistemoje yra paprastas, didelio našumo, lengvai kontroliuojamas procesas [6], kurio metu sočiųjų vandens garų aplinkoje gali reaguoti įprastinėmis sąlygomis netirpūs junginiai. Dėl šios priežasties jie turi lemiamą įtaką kristalizacijai. Keičiant hidroterminio apdorojimo parametrus [8], galima kontroliuoti ne tik susidarantių produktų sudėtį, bet ir jų fizikines savybes [7]. Tai lemia platų gautų junginių panaudojimą kitose pramonės srityse, todėl CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sistemoje hidroterminėmis sąlygomis procesai ir susidarantys junginiai, domina daugelį mokslininkų [3].

Taip pat, į silikatus gali terptis ir kiti katijonai. Silikatai yra druskinio tipo cheminiai junginiai, į kurių sudėtį įeina rūgštinių savybių turintis SiO<sub>2</sub> oksidas. Silikatuose be Si<sup>4+</sup> katijonų, dar būna: Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ir t.t [9]. Kai kurie katijonai, pavyzdžiui, Al<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup> ir Be<sup>2+</sup>, gali izomorfiškai iš dalies silicį pakeisti ir įeiti į silicio – deguonies komplekso sudėtį [10]. Tai įtakoja įvairias susidarantių mineralų sudėtis, struktūras bei savybes. Dauguma minėtų katijonų, esančių silikatų sudėtyje, pavyzdžiui, šarminių metalų (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>), šarminių žemių metalų (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Be<sup>2+</sup>), metalų (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ti<sup>2+</sup>, Zr<sup>2+</sup> ir kt.), į silicio deguonies kompleksą neįsiterpia, o išsidėsto už jo ribų. Jie neutralizuoja galinius deguonies atomus silicio deguonies komplekse ir jungia šiuos kompleksus tarpusavyje [9].

Kaip aptarta anksčiau, silikatuose ypač svarbus aliuminis. Al<sup>3+</sup> katijonas stambesnis už Si<sup>4+</sup>, todėl silikatuose Al<sup>3+</sup> aptinkamas tiek tetraedrinėje (pakeičia Si<sup>4+</sup> ir įeina į silicio ir deguonies kompleksą), tiek oktaedrinėje koordinacijoje (yra už silicio deguonies komplekso ribų). Al<sup>3+</sup> taip pat gali iš dalies įsiterpti į silicio deguonies kompleksą, iš dalies būti už jo ribų [10]. Kitų katijonų įtaka nėra plačiai iširta, tačiau, manoma, kad dėl panašių savybių, jie gali elgtis analogiškai kaip Al<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup> ar Ca<sup>2+</sup> jonai bei taip keisti įvairias KHS/KHAS savybes. Katijonai turi įtakos ne tik išorinėms savybėms, bet ir mineralų kietumui, patvarumui, terminiam stabilumui, sintezės eigai. Šiuo metu, apie katijonų poveikį KH(A)S mokslinių duomenų randama nedaug, tačiau šie eksperimentai tampa nauja technologinio susidomėjimo ir tyrimų sritimi.

Darbo tikslas – ištirti Cr<sup>3+</sup> katijonų įtaka kalcio hidrosilikatų klasės junginių kristalizacijai CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O mišiniuose, kurių CaO/SiO<sub>2</sub> (C/S) = 1,5, o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A/S+A) = 0,08 hidroterminėje aplinkoje 200 °C temperatūroje.

## Tyrimo objektas ir metodika

Naudotos medžiagos:

- Kalcio oksidas gautas išdegus regentinį  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  („Honeywell“, Vokietija) 1 h 550 °C temperatūroje ir sumalus jį 30 s 600 aps/min greičiu vibraciniame diskiniame malūne „Pulserisette 9“ bei persijotas per sieta, kurio akučių dydis 80  $\mu\text{m}$ .  $\text{CaO}$  savitasis paviršiaus plotas  $S_{\text{pav}} = 1890 \text{ m}^2/\text{kg}$ ;  $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 93 \%$ ;
- Amorfinitis aliuminio oksidas buvo gautas išdegus  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  („Honeywell“, Vokietija) 4 h 475 °C temperatūroje ir sumalus 30 s 600 aps/min greičiu vibraciniame diskiniame malūne „Pulserisette 9“ ir persijotas per sieta, kurio akučių dydis 80  $\mu\text{m}$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  savitasis paviršiaus plotas  $S_{\text{pav}} = 650 \text{ m}^2/\text{kg}$ .
- $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  („Reachin“, Rusija) maltas 3 min 900 aps/min greičiu vibraciniame diskiniame malūne „Pulserisette 9“ ir persijotas per sieta, kurio akučių dydis 80  $\mu\text{m}$ .  $\text{SiO}_2$  savitasis paviršiaus plotas  $S_{\text{pav}} = 2073 \text{ m}^2/\text{kg}$ ; kaitmenys – 6,39 %.
- Chromo nitrato tirpalas ( $c = 10 \text{ g Cr}^{3+}/\text{dm}^3$ ) pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  granules („Eurochemiclas“, grynumas 99 %).

Tyrimų metodika:

- Pradinių mišinių paruošimas. Ruošiant žaliavų mišinį sintezei reikiami  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  kiekiai ( $C/S = 1,5$ , kai  $A/S+A = 0,08$ ) bendrame inde homogenizuoti įrenginiu „TURBULA TYPE 2 F“. Mišinys homogenizuotas 45 min 49 aps/min greičiu.
- Hidroterminė sintezė. Homogenizuotas pradinis mišinys užpiltas vandeniu arba chromo nitrato tirpalu, kad suspensijose skystos terpės ir kietųjų medžiagų santykis  $V/K$  būtų lygus 10. Sintezė vykdyta 25 mL talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 200 °C, esant 10 barų (argono dujų) viršslėgiui, o izoterminio išlaikymo trukmė – 0, 4, 8, 16, 24, 48, 72 h. Sintezės metu sočiųjų vandens garų temperatūra buvo pasiekta per 2 h. Gauti produktai nufiltruoti, praplauti acetonu, kad mažiau karbonizuotųsi, džiovinti ~ 80 °C temperatūroje 24 h. Tuomet sutrinti grūstuvėje ir persijoti per sieta, kurio akučių dydis 80  $\mu\text{m}$ .
- Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė atlikta difraktometru „Bruker AXS“ (Vokietija). Naudota spinduliuotė –  $\text{CuK}\alpha$ , filtras – Ni; detektoriaus judėjimo žingsnis – 6°/min, antodinė įtampa –  $U_a = 40 \text{ kV}$ , srovės stipris  $I = 40 \text{ mA}$ , skenavimo tipas – 2 teta/teta. Rentgeno difrakcinės spinduliuotės analizės skenavimo intervalas –  $2\theta = 3 - 70^\circ$ .
- Vienalaikė terminė analizė atlikta „LINSEIS STA PT1000“ (Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK – TGA parametrai: naudota S tipo termopora, temperatūros kėlimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30 – 950 °C, etalonas – tuščias Pt tiglis, atmosfera krosnyje – oras.
- $\text{Cr}^{3+}$  katijonų koncentracija tiriamuose tirpaluose nustatyta absorbcinės spektrinės analizės būdu „Perkin Elmen“ (Vokietija) firmos prietaisu „AASIN“.
- pH matuotas pH-metru – „Hanna instruments“ (Hi 9321, microprocessor pH meter) su stiklo elektrodu, kurio matavimų tikslumas yra  $\text{pH} \pm 0,01$ .
- Susintetinta medžiaga papildomai išdegta 700 °C „SNOL“ krosnyje.
- Savitasis paviršiaus plotas nustatytas oro pralaidumo metodu, naudojant automatinį „Bleino“ prietaisą.

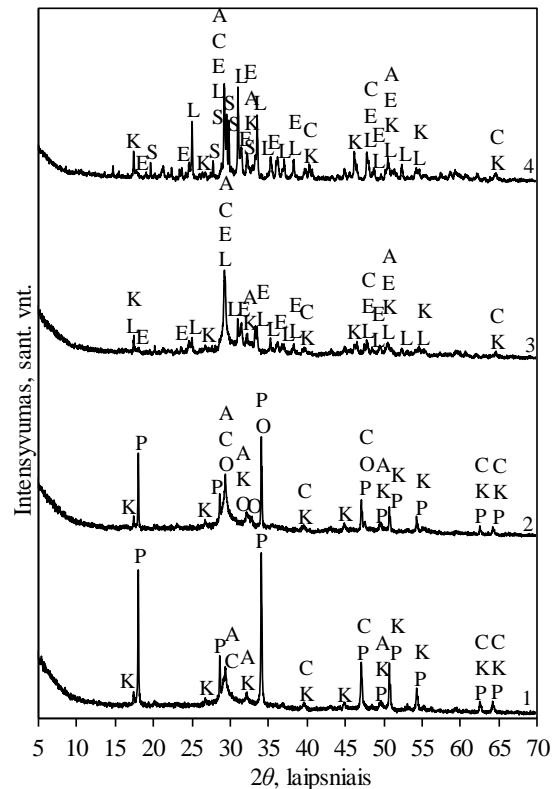
## Rezultatai ir jų aptarimas

Remiantis RSDA duomenimis buvo identifikuota, kad temperatūros didinimo iki 200 °C metu susidaro pusiau kristalinės struktūros kalcio hidrosilikatai C-S-H (I) ir/arba C-S-H (II) ( $\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_{3,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; PDF 00-033-0306; atstumas tarp atominių plokštumų  $d = 0,304; 0,279; 0,182 \text{ nm}$ ) ir aliuminio turintis junginys – katoitas (angl. katoite) ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2,85\text{O}_{2,55}(\text{OH})_{9,45}$ ; PDF 04-017-1504;  $d = 0,279; 0,228; 0,202 \text{ nm}$ ) (1 pav., 1 kr.). Pažymėtina, kad minėtomis eksperimentinėmis sąlygomis nepilnai sureaguoja kalcio komponentą turinti žaliava – portlanditas (angl. portlandite) ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; PDF 44-1481;  $d = 0,263; 0,492; 0,180 \text{ nm}$ ).

Po 4 h izoterminio išlaikymo hidroterminėje aplinkoje, RSDA kreivėje kartu su anksčiau minėtais junginiais identifikuotos kalcio olivino (angl. calcium olivine) ( $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ) užuomazgos (PDF 00-024-0034;  $d = 0,274; 0,304; 0,277 \text{ nm}$ ) (1 pav., 2 kr.), kurio kristališkumas ilginant reakciją iki 8 h izoterminio išlaikymo didėja, o vėliau pradeda

mažėti, nes ties 16 h kalcio olivinas persikristalizuoja į termodinamiškai stabilius junginius esamomis sąlygomis: kilchoanitą (angl. kilchoanite) ( $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ; PDF 00-029-0370;  $d = 0,288; 0,267; 0,305 \text{ nm}$ ) bei pavlovskitą (angl. pavlovskyite) ( $\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ; PDF 2-368;  $d = 0,305; 0,284; 0,269 \text{ nm}$ ) (1 pav. 3, 4 kr.).

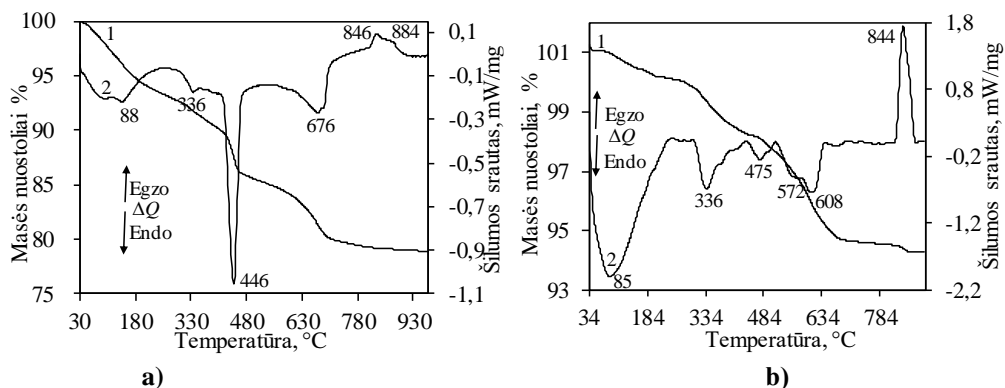
Gauti rezultatai su kitų mokslininkų atliktais tyrimais. Speakman ir kt. [11] nustatė, kad kilchonitas hidroterminėmis sąlygomis formuojasi iš  $\gamma$ -dikalcio silikato, kai sintezės temperatūra kinta nuo 180 iki 200 °C. Be to, iš literatūros žinoma [8, 12], kad pavlovskitas turi panašią struktūrą kaip kilchonitas ir kalcio olivinas, todėl gali būti pastarojo rekristalizacijos produktas. Tačiau šie sintezės produktai gali būti ir KHS skilimo pasekmė. Taip pat,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  priedas spartina sintezės metu susidarantių tarpinių junginių kristalizaciją, nes mišiniuose be aliuminio oksido priedo, kilchoanitas susiformavo tik po 24 h, o pavlovskitas po 72 h izoterminio išlaikymo [13].



3 pav. Hidroterminės sintezės ( $C/S=1,5; A/S+A=0,05, 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) produktų RSDA kreivės  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė, h: 1 – 0; 2 – 4; 3 – 16; 4 – 72. Čia: K – katoitas; P – portlanditas; A – C-S-H (I) ir/ar C-S-H (II); C – kalcitas; O – kalcio olivinas; L – kilchoanitas; E – pavlovskitas; S – skoititas

Ištirta, kad po 24 izoterminio išlaikymo valandų produktuose ryškėja difrakciniai maksimumai būdingi skoititui (angl. scawtite) ( $\text{Ca}_7\text{Si}_6(\text{CO}_3)\text{O}_{18}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; PDF 31-261;  $d = 0,302; 0,299; 0,320 \text{ nm}$ ).

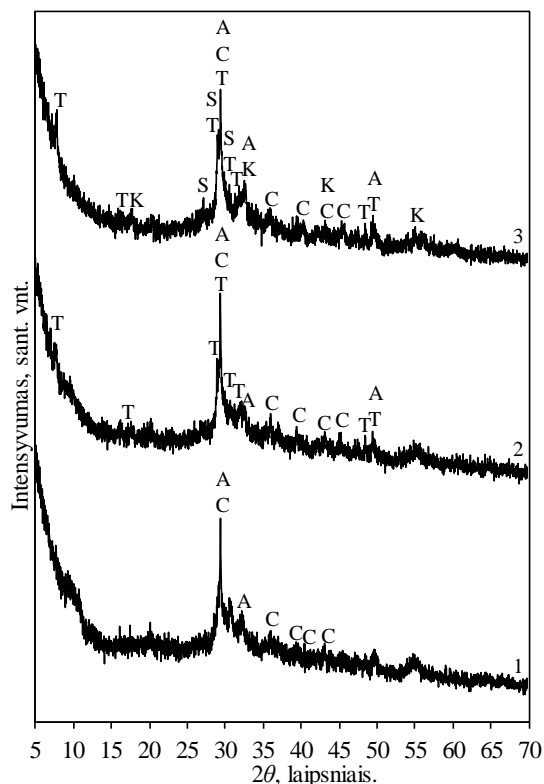
DSK kreivėse pirmasis endoterminis efektas temperatūros intervale 30 – 270 °C priskiriamas kristalohidratinio vandens pašalinimui iš sintezės produktų (2 pav., 2 kr., a) ir b)) identifikuoti endoterminio virsmo maksimumai ~ 88 °C ir ~ 85 °C temperatūrose). Kitas endoterminis efektas (~ 336 °C) priskiriamas katoito skilimui. ~ 446 °C ir ~ 475 °C temperatūroje vyksta portlandito skilimas. Endoterminiai efektai ~ 676 °C ir ~ 608 °C byloja apie kalcio karbonato skilimą.



4 pav. Hidroterminės sintezės ( $C/S=1,5$ ;  $A/S+A=0,05$ ,  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) produktų TGA (1 kr.) ir DSK (2 kr.) kreivės  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė, h: a) 0; b) 72

Pažymėtina, kad po 72 h identifikuojamas ir skoitito skilimas ties  $572\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2 pav., 2 kr., b)) Po 0 h izoterminio išlaikymo aukštesnėje nei  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje identifikuoti du egzoterminiai virsmai patvirtinantys pusiau kristalinės struktūros kalcio hidrosilikatų susidarymą:  $\sim 846\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje būdingas C-S-H(I) ir  $\sim 884\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje – C-S-H(II), kurie persikristalizuoja į bevandenį kalcio silikatą – volastonitą (angl. wollastonite) ( $\text{CaSiO}_3$ ). Pastebėta, kad pailginus sintezės trukmę, C-S-H (II) tampa metastabilus, nes  $860 - 870\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje DSK kreivėje nepastebėtas egzoterminis efektas. Tačiau, C-S-H (I) perisikristalizavimo į volostonitą egzoterminis virsmas ( $\sim 844\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) išlieka.

Sistemoje su  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  tirpalo priedu, temperatūros didinimo metu, ženkliai kinta produktų cheminė sudėtis lyginant su gryna sistema: vyrauja pusiau kristalinės struktūros C-S-H (I) ir/ar C-S-H (II) (3 pav., 1 kr.).



5 pav. Hidroterminės sintezės ( $C/S=1,5$ ;  $A/S+A=0,05$ ,  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) produktų RSDA kreivės  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje, kai priedas  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , o izoterminio išlaikymo trukmė, h: 1 – 0; 2 – 4; 3 – 16. Čia: A – CSH (I) ir/ar C-S-H (II); C – kalcitas; T – tobermoritas; K – katoitas; S – skoititas

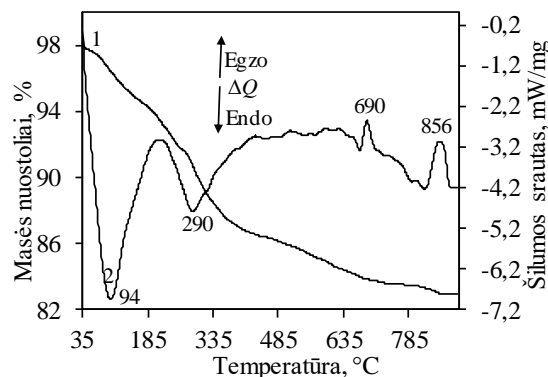
Pažymėtina, kad sąveika tarp pradinių žaliavų vyksta greičiau, nes neidentifikuota portlanditui būdingi difrakciniai maksimumai. Viena iš pagrindinių amfoterinio metalo jonų poveikio priežasčių yra skystosios terpės pH vertės mažėjimas (pH = 8,8 – 9, tuo tarpu grynos sistemos pH = 12 – 12,8).

Taip pat, produktuose nesusiformuoja ir aliuminio turintis junginys – katoitas, todėl tikėtina, kad  $\text{Cr}^{3+}$  jonai sistemoje palaiko  $\text{SiO}_2$  perteklių bei stabdo šio junginio sintezę. Visgi, svarbu pabrėžti, kad RSDA kreivėje (3 pav., 1 kr.) neidentifikuojama ir  $\text{Al}(\text{OH})_3$  difrakcinių maksimumų. Tai reiškia, kad aliuminis terpiasi į KHS struktūrą. Dėl produktų karbonizacijos identifikuojamos kalcitui būdingos smailės.

Ilginant izoterminį išlaikymą iki 4 – 8 h, kartu su minėtaisiais produktais, susiformuoja naujas KHS grupės junginys – tobermoritas (angl. tobermorite) ( $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ ; PDF – 6-13; d – 1,150; 0,306; 0,183 nm) (3 pav., 2 kr.). Pažymėtina tai, kad minėtam junginiui C/S santykis yra kur kas mažesnis nei pasirinktas pradinio mišinio molinis santykis. Tai dar kartą patvirtina hipotezę, kad  $\text{Cr}^{3+}$  jonai skatina portlandito reakciją, didina silicio dioksido perteklių, kurio dėka formuojasi mažesnio C/S KHS bei kuris, tikėtina, stabdo katoito sintezę.

Taip pat pastebėta, kad pagal AAS po 0 ir 4 h izoterminio išlaikymo,  $\text{Cr}^{3+}$  koncentracija skystoje terpėje lygi 0  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Tad šiuose sintezės etapuose visi  $\text{Cr}^{3+}$  jonai įsiterpia į junginių kristalinę gardelę.

Po 16, 24, 4, 72 h izoterminio išlaikymo, šalia aptartų junginių susiformuoja aliuminio turintis junginys – katoitas – bei KHS karbonizacijos produktas – skoititas (3 pav., 3 kr.). Šioje sistemoje skoititas susiformuoja gerokai anksčiau nei grynoje. Mokslinėje literatūroje [44] teigiama, kad skoitito sintezė vyksta sistemoje, kurioje yra didelis kiekis  $\text{SiO}_2$ . Kadangi  $\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  su  $\text{Cr}^{3+}$  sistemoje susiformuoja mažo C/S KHS, tikėtina, kad silicio dioksido perteklius skatina ankstyvą skoitito kristalizaciją. Išanalizavus skystą terpę po sintezės AAS pastebėta, kad ilginant izoterminio išlaikymo trukmę nuo 8 iki 72 h,  $\text{Cr}^{3+}$  jonų koncentracija skystoje terpėje kinta nuo 0,004 iki 0,012 %. Šie šios reikšmės labai mažos, todėl galima teigti, bet visi  $\text{Cr}^{3+}$  linkę terptis į produktų kristalinę gardelę.



6 pav. Hidroterminės sintezės ( $C/S=1,5$ ;  $A/S+A=0,05$ ,  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) produktų TGA (1 kr.) ir DSK (2 kr.) kreivės  $\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje, kai priedas  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , o izoterminio išlaikymo trukmė 24 h

VTA identifikuota, kad temperatūriniame intervale 35 – 225  $^\circ\text{C}$  sintezės produktai netenka masės dėl kristalohidratinio vandens skilimo (4 pav., 2 kr.). Ties ~ 290  $^\circ\text{C}$  endoterminis efektas priskirtas tobermorito ir katoito mišiniui. Nustatyta, kad egzoterminio efekto metu (~ 690  $^\circ\text{C}$ ) susidaro kalcio chromatas. Šio junginio susidarymas, taip pat buvo patvirtintas RSDA analizės rezultatais: papildomai 700  $^\circ\text{C}$  temperatūroje degtame bandinyje identifikuoti kalcio chromatui būdingi difrakciniai maksimumai ( $\text{CaCrO}_4$ ; PDF 01-087-1647; d – 0,361; 0,268; 0,1855 nm). Sekantis egzoterminis efektas ~ 856  $^\circ\text{C}$  byloja apie C-S-H (II) rekristalizaciją į volastonitą. Šiuo atveju nepastebime egzoterminio virsmo būdingo C-S-H (I).

## Išvados

Apibendrinant galima teigti, kad  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  tirpalo priedas skatina pradinės žaliavos – portlandito, mainų reakciją, dėl to mažėja terpės pH, o sistemoje vyrauja  $\text{SiO}_2$  perteklius. Šio pertekliaus dėka susidaro mažesnio C/S junginys (tobermortas) bei neidentifikuotinas pagal stochiometriją būdingų junginių susidarymas (kilchoanitas). Be to,  $\text{SiO}_2$  perteklius sistemoje ankstina skoitito kristalizaciją bei trukdo aliuminio turinčio junginio – katoito – formacijai, kuris kristalizuojasi tik po 16 h izoterminio išlaikymo.

## Literatūra

1. K. Baltakys, R. Šiaučiūnas. KALCIO HIDROSILIKATAI: filosilikatų grupės, junginių sintezė, savybės ir naudojimas: mokslo monografija. Kaunas: Technologija, 2010 m. ISBN 978-9955-25-872-8
2. I. G. Richardson, A. V. Girao, R. Taylor, S. Jia. Hydration of water- and alkali-activated white Portland cement pastes and blends with low-calcium pulverized fuel ash. [interktyvus]. Oxford, Elsevier Science: Cement and Concrete Research, 2016 m.
3. J. Donelienė. FUNKCINIŲ  $Ca_xMe_yH_z$  JUNGINIŲ SUSIDARYMAS HIDROTERMINĖMIS SINTEZĖS SĄLYGOMIS, JŲ SAVYBĖS IR TAIKYMAS: daktaro disertacija. Kaunas: Kauno technologijos universitetas, 2017 m.
4. K. Baltakys, A. Eišinas, T. Dambrauskas. The influence of aluminum additive on the  $\alpha$ -C2S hydrate. Budapest, Hungary: Akademia i Kiado, 2015 m., DOI 10.1007/s10973-015-4591-3
5. V. Lacivita, A. Mahmoud, A. Erba, P. Darco, S. Mustapha. Hydrogrossular,  $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(H_4O_4)_x$ : An ab initio investigation of its structural and energetic properties. s.l. : American Mineralogist, 2015 m.
6. Y. J. Jeong, C. Balamurugan, D. W. Lee. Enhanced  $CO_2$  gas-sensing performance of ZnO nanopowder by La loaded during simple hydrothermal method. s.l. : Sensors and Actuators B: Chemical, 2016 m.
7. C. C. Ho, C. K. Wei, S. Y. Lin, S. J. Ding. Calcium silicate cements prepared by hydrothermal synthesis for bone repair. s.l. : Ceramics International, 2016 m.
8. N. Meller, K. Kyritsis, C. Hall. The mineralogy of  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  (CASH) hydroceramic system from 200 to 350 °C. Oxford, Elsevier Science : Cement and Concrete Research, 2009 m. Tom. vol. 39- 45 -53, ISSN: 0008-8846
9. B. Matutis, Z. Valančius, G. Vaickelionis. Silikatai, aliumosilikatai ir ceolitai: mokomoji knyga. Kaunas: KTU leidykla "Technologija", 2011 m., ISBN 978-9955-25-983-1.
10. A. Balandis, G. Vaickelionis, Z. Valančius. Silikatų chemija ir fizika: mokomoji knyga. Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008 m., ISBN 978-9955-20-322-3.
11. K. Speakman, H.F.W. Taylor, J.M. Bennet, J.A. Gard. Hydrothermal reactions of dicalcium silicate. s.l.: J Chem Soc A, 1976. 1052-60
12. X. Hu, K. Yanagisawa, A. Onda, K. Kajiyoshi. Effects of hydrothermal process on formation of calcium silicate hydrates at 250 °C. Japan: Journal of the Society of Inorganic Materials, 2016 m.

# HIDROKSIAPATITO HIDROTERMINĖ SINTEZĖ 100-200 °C TEMPERATŪROJE

D. Kopustaitė, vad. K. Baltakys

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19; LT-50254 Kaunas

E-mail: [deikopu@gmail.com](mailto:deikopu@gmail.com)

## Įvadas

Hidroksiapatitas (HAp) – kristalinis kalcio ortofosfato hidroksidas  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Gamtoje jis randamas fosfatinėse uolienose. Gamtiniame hidroksiapatite dalis  $\text{OH}^-$  jonų gali būti pakeisti kitais jonais – fluorido, chlorido ar karbonato, susidarant fluorapatitui ar chlorapatitui. Dėl šių pokyčių gamtoje randami apatitai gali būti rusvo, gelsvo ar žalsvo atspalvio. Grynas hidroksiapatitas yra baltos spalvos, netirpus vandenyje ir vandeniniuose tirpaluose. Organizme šis junginys yra pagrindinis kaulų (sudaro apie 50 proc. kaulų masės), kremzlės, dantų mineralinis komponentas. Be to hidroksiapatitas aptinkamas ir mitochondrijose, mažuose kalcifikacijos centruose, kankorėžinėje liaukoje ir kt. Kadangi hidroksiapatitas yra biologiškai suderinamas su žmogaus organizmu, jis naudojamas dantims protezuoti, bei implantų gamyboje (daugelis jų yra padengiami hidroksiapatitu) [1].

Hidroksiapatito audiniai susilaukia vis daugiau dėmesio dėl plataus pritaikymo biomedicinos srityje: kaip medžiaga kaulų užpildymui, kaulų audinių inžinerijoje, bioaktyvioms dangoms, minkštų audinių taisymui, taip pat ir nuotekų valyme bei katalizėje. Hidroksiapatitas pasižymi puikiu bioprieinamumu ir panašumu neorganiniam komponentui žmogaus kauluose. Pažymėtina, kad hidroksiapatitas gali būti panaudotas tikslinėms ląstelėms sintetinti, fluorescenciniams ženklams, diagnostinėse medžiagose [3-6].

Hidroksiapatito cheminė sudėtis, kristalų forma, kristališkumas, dydis ir struktūra lemia šio junginio savybes ir panaudojimo galimybes [5, 7-9]. Todėl bioaktyvaus hidroksiapatito sintezė yra sudėtingas ir ilgai trunkantis procesas, o šiuo metu žinomi būdai skirstomi į 4 pagrindines grupes [10]:

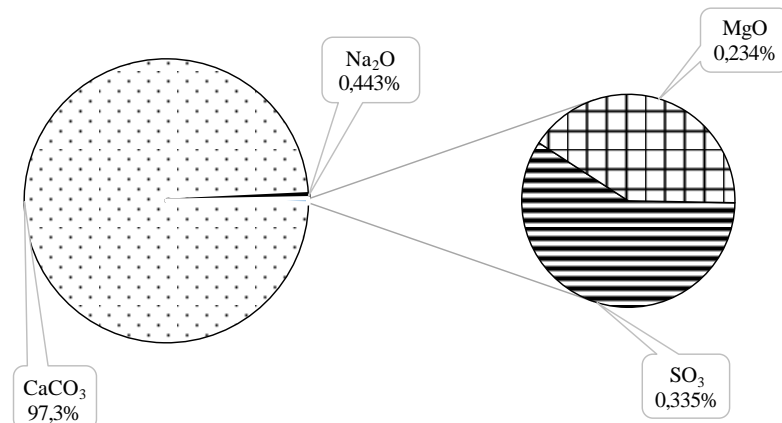
- 1) Sausieji būdai;
- 2) Šlapieji būdai;
- 3) Alternatyvių energijos šaltinių panaudojimo būdai;
- 4) Įvairiapusis, mišrusis būdas.

Žinoma, kad hidroksiapatito sintezei įtakos turi reakcijų trukmė, temperatūra, pradinio mišinio sudėtis, jo komponentų dispersiškumas ir prigimtis, priedai ir kt. Literatūroje pateikiami duomenys apie šio junginio kristalizaciją  $\text{CaCO}_3\text{-PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje hidroterminio apdoravimo metu yra neišsamūs ir prieštaringi. Todėl šio darbo tikslas – hidroterminės sintezės sąlygomis susintetinti hidroksiapatitą ir ištirti jo savybes.

## Tyrimo objektas ir metodika

Naudotos medžiagos:

1) mėlynųjų moliuskų kriauklės, maltos 5 min 900 aps/min greičiu vibraciniame diskiniame „Pulverisette 9“ malūne ir persijotas per sietą, kurio akučių dydis 100 μm; Remiantis rentgeno spinduliuotės fluorescencinės analizės (RSFA) rezultatais nustatyta kad mėlynųjų moliuskų kriauklėse vyrauja kalcio karbonatas (97,3 %) (1 paveikslas).



**1 Pav. Mėlynujų moliuskų kriauklių cheminė sudėtis, nustatyta rentgeno spinduliuotės fluorescencinės analizės metodu**

- 2) 85 % koncentracijos H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> rūgštis (UAB „EUROCHEMICALS“)
- 3) kristalinis (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (Reachem AB)

#### *Hidroksiapatito sintezė.*

Ruošiant pradinį mišinį pasverti reikiami komponentų kiekiai (molinis CaO/PO<sub>4</sub> santykis lygus 1,67) užpilti distiliuotu vandeniu, kad suspensijoje vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Sintezė vykdyta nemaišant suspensijos 50 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 100; 140; 180; 200 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 0; 2; 4; 8 valandos. Temperatūros buvo pasiektos per 2 h. Sintezės produktai džiovinti 50 °C temperatūroje 24 h ir persijoti per sietą, kurio akučių dydis 100 μm.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) atlikta difraktometru Bruker D8. Naudota: spinduliuotė – CuK<sub>α</sub>, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 6 °/min, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, antodinė įtampa U<sub>a</sub> = 40 kV, srovės stipris I = 40 mA, skenavimo tipas – 2 teta/teta. Rentgeno difrakcinės spinduliuotės analizės skenavimo intervalas – 2θ = 3 – 70°.

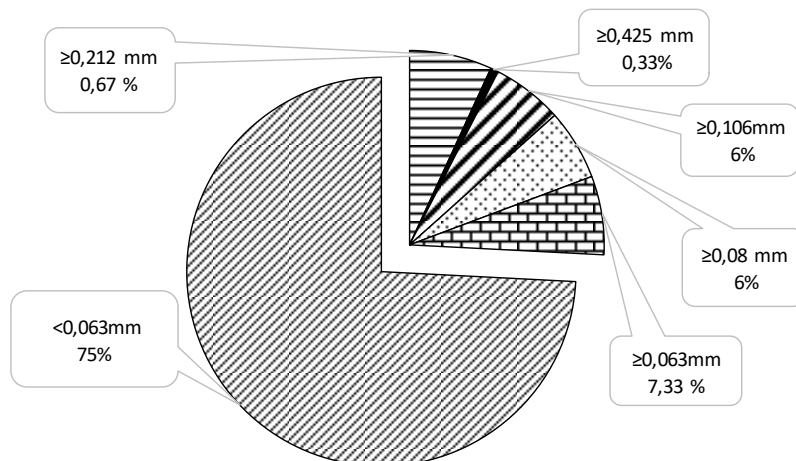
Vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta Linseis PT1000 (Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK – TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 10 °C/min, temperatūros intervalas – 30-600 °C, etalonas tuščias Pt/Rh tiglis, atmosfera krosnyje – oras.

Sintzei naudotos žaliavos granulimetrinė sudėtis nustatyta naudojant frakcionavimo įrenginį „L3P Sonic Sifter“. Sijojimo – atskyrimo įrenginio veikimas paremtas vibruojančio oro stulpo principu (sausu atskyrimu), t. y. vertikali impulso arba smūgio banga, kas keturias sekundes, perduodama į sietus (425, 212, 106, 63 μm), kuriuose perorientuojamos ir suardomos lengvai sukibusios ar sulipusios (aglomeravusios) dalelės.

Bandinių cheminė analizė nustatyta rentgeno spinduliuotės fluorescenciniu spektrometru Bruker X-ray S8 Tiger WD. Naudotas rodžio (Rh) vamzdelis, antodinė įtampa U<sub>a</sub> iki 60 kV, srovės stipris I iki 130 mA. Presuoti bandiniai buvo matuoti helio atmosferoje. Matavimai atlikti naudojant SPECTRA Plus QUANT EXPRESS metodą. [2]

#### **Darbo rezultatai ir jų aptarimas**

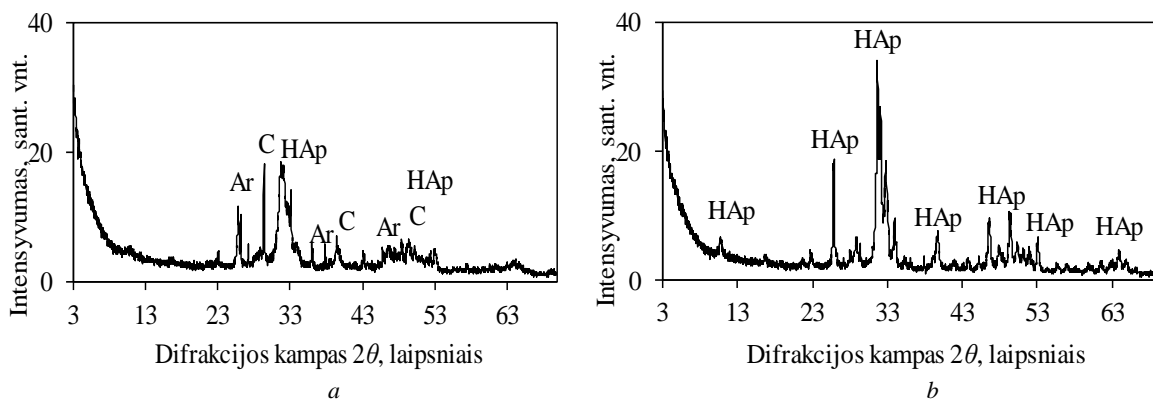
Pirmajame tyrimų etape siekiant paspartinti reakciją tarp pradininių žaliavų moliuskų mėlynosios kriauklės buvo maltos 600, 750 ir 900 aps/min, 0,5–5 minutes vibraciniame „Pulverisette 9“ malūne. Pastebėta, kad mėlynąsias moliuskų kriaukles malant mažesniu nei 750 aps/min dažniu, žaliavoje vyrauja stambesnės dalelės. Tuo tarpu malant 900 aps/min dažniu 5 min, smulkiosios frakcijos kiekis mėlynujų moliuskų kriauklėse siekia net 75 % (2 pav.), todėl sekančiame tyrimų etape naudotos mėlynujų moliuskų kriauklės buvo mechaniškai apdorotos minėtomis sąlygomis.



**2 pav.** Maltų (900 aps/min ir 5 min) mėlynyjų moliuskų kriauklių granulimetrinė sudėtis

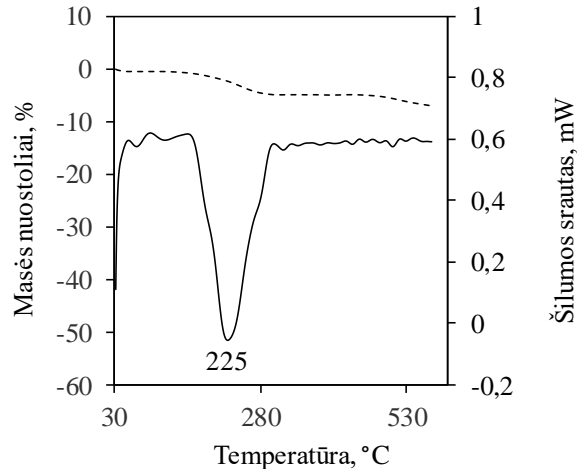
Nustatyta, kad  $\text{CaCO}_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$  sistemoje 100 °C temperatūroje, jau temperatūros kėlimo metu susidaro hidroksiapatito užuomazgos ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), PDF Nr. 01-089-4405). Pažymėtina, kad šiomis sintezės sąlygomis lieka didelis kiekis nesureagavusių pradinė žaliavų kalcito ( $d = 3,040$  nm) ir aragonito ( $d = 3,400$  nm) (3 pav., a). Tęsiant sintezę iki 8 hidroterminio apdoravimo valandų RSDA kreivėje didesnių pokyčių nepastebėta.

Siekiant paspartinti hidroksiapatito kristalizaciją b, hidroterminio apdoravimo temperatūra buvo padidinta iki 140 °C. Pastebėta, kad temperatūros didinimas turi teigiamos įtakos hidroksiapatito kristalizacijai, nes po 8 h apdoravimo valandų pilnai sureaguoja pradinės žaliavos, o sintezės produktuose vyrauja hidroksiapatitas (3 pav., b). Nustatyta, kad didinant sintezės temperatūrą iki 180 ir 200 °C, paspartėja hidroksiapatito kristalizacija ir šis junginys vyrauja atitinkamai jau po 2 ir 0 valandų.



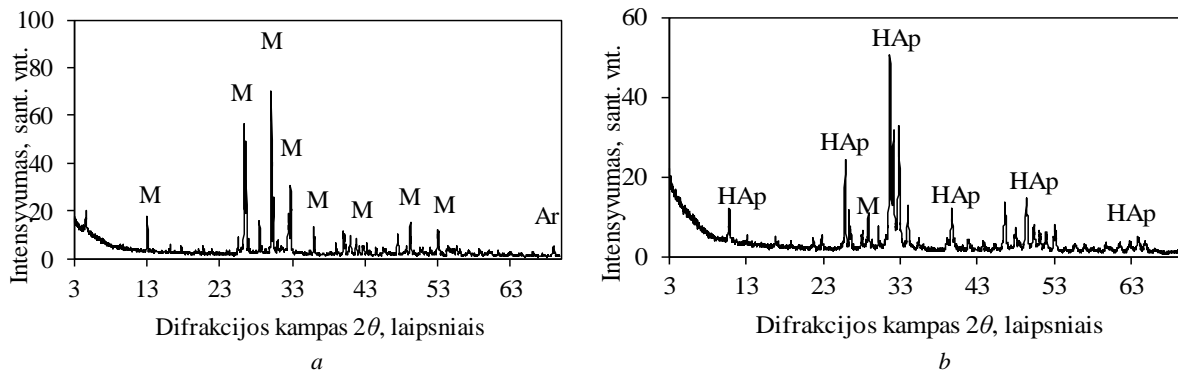
**3 pav.** Hidroterminės sintezės produktų RSDA kreivės,  
 a – po 0 h izoterminio išlaikymo, esant 100 °C, b – po 8 h izoterminio išlaikymo, esant 140 °C  
 Čia: C – kalcitas, Ar – aragonitas, HAp – hidroksiapatitas

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės duomenis patvirtino vienalaikės terminės analizės (VTA) rezultatai (4 pav.): kadangi ~225 °C temperatūroje identifiкуotas endoterminis efektas būdingas hidroksiapatito dehidratacijai, kurios metu bandinys netenka ~4 % struktūrinio vandens [11].



**4 Pav.** Gryno HAp VTA analizės duomenys, kai sintezės sąlygos: 200°C ir 8 h

Nustatyta, kad hidrotermiškai apdorojant mėlynujų moliuskų kriauklių ir fosforo rūgšties mišinį, temperatūros (100 °C) kėlimo metu susidaro hidroksiapatitui giminingas junginys monetitas ( $\text{CaHPO}_4$ , PDF Nr. 04-009-3755), kurio pagrindinės difrakcinės smailės tarplokštuminis atstumas yra  $d = 3,378$  nm (5 pav., a). Pažymėtina, kad šiomis sąlygomis pilnai sureaguoja kalcitas, tačiau lieka nedidelis kiekis aragonito. Ilginant sintezės trukmę iki 8 hidroterminio apdoravimo valandų RSDA kreivėje didesnių pokyčių nepastebėta. Nustatyta, kad hidroterminio apdoravimo temperatūros didinimas iki 180 °C temperatūros neturi įtakos monetito stabilumui, šis junginys persikristalizuoja į hidroksiapatitą tik 200 °C temperatūroje. Pažymėtina, kad net ir po 8 apdoravimo valandų kartu su pagrindiniu sintezės produktu hidroksiapatitu identifikuojamas nedidelis kiekis monetito (5 pav, b).



**5 pav.** Hidroterminės sintezės produktų RSDA kreivės, kai sintezės trukmė 0 h, a – po 0 h izoterminio išlaikymo, esant 100°C, b – po 8 h izoterminio išlaikymo, esant 200°C  
Čia: M – monetitas, Ar – aragonitas, HAp - hidroksiapatitas

## Išvados

1. Nustatyta, kad optimalos mėlynujų moliuskų kriauklių malimo sąlygos yra: trukmė 5 minutės, dažnis 900 aps/min. Šiomis sąlygomis apdorotuose bandiniuose vyrauja (75 %) dalelės kurių skersmuo mažesnis nei 0,063 mm.
2. Ištirta, kad fosforo rūgštis netinkama žaliava hidroksiapatito sintezei, nes po 8 hidroterminio apdoravimo valandų 200 °C temperatūroje identifikuojamos monetito priemaišos.
3. Nustatyta, kad hidroterminės sintezės sąlygomis apdorojant kriauklių ir  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  mišinį, produktuose jau temperatūros kėlimo metu susidaro hidroksiapatito užuomazgos. Grynas hidroksiapatitas susintetintas po 8 h esant 140 °C temperatūrai. Pastebėta, kad didinant sintezės temperatūrą grynas hidroksiapatitas susidaro jau po 2 ir 0 valandų, esant atitinkamai 180 ir 200°C temperatūrai.

## Literatūra

1. Prof. Antanas Praškevičius, prof. Laima Ivanovienė. (2014). *Dažniausiai vartojamų biomedicinos terminų ir sąvokų aiškinamasis žinynas*. Vilnius: LSMU Leidybos namai.
2. Baltakys Kęstutis ir Raimondas Šiaučiūnas. KALCIO HIDROSILIKATAI: filosilikatų grupės, junginių sintezė, savybės ir naudojimas: mokslo monografija. Kaunas: Technologija, 2010 m. ISBN 978-9955-25-872-8
3. Valletregi, M., 2004. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. *Prog. Solid State*.
4. Dorozhkin, S., 2009a. Calcium orthophosphate cements and concretes.
5. Xia, L., Lin, K., Jiang, X., Xu, Y., Zhang, M., Chang, J., et al., 2013. Enhanced osteogenesis through nano-structured surface design of macroporous hydroxyapatite bioceramic scaffolds via activation of ERK and p38 MAPK signaling pathways. *J. Mater.*
6. Okabayashi, R., Nakamura, M., Okabayashi, T., Tanaka, Y., Nagai, A., Yamashita, K., 2009. Efficacy of polarized hydroxyapatite and silk fibroin composite dressing gel on epidermal recovery from full-thickness skin wounds.
7. Zhang, N., Zhai, D., Chen, L., Zou, Z., Lin, K., Chang, J., 2014. Hydrothermal synthesis and characterization of Si and Sr co-substituted hydroxyapatite nanowires using strontium containing calcium silicate as precursors.
8. Wu, L., Dou, Y., Lin, K., Zhai, W., Cui, W., Chang, J., 2011a. Hierarchically structured nanocrystalline hydroxyapatite assembled hollow fibers as a promising protein delivery system.
9. Shen, Y., Liu, J., Lin, K., Zhang, W., 2012. Synthesis of strontium substituted hydroxyapatite whiskers used as bioactive and mechanical reinforcement material.
10. Mehdi Sadat-Shojai, Mohammad-Taghi Khorasani, Ehsan Dinpanah-Khoshdargi, Ahmad Jamshidi, 2013. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures.
11. LeGeros RZ, Bonel G, Legros R. Types of H<sub>2</sub>O in human enamel and in precipitated apatites.

# Peroksidaze katalizuojamos Bisfenolio A oksidacijos reakcijos, dalyvaujant mediatoriumi, tyrimas

Agnesa Krasodomska, vad. Rūta Ivanec-Goranina

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, 10221 Vilnius

[agnesa.krasodomska@stud.vgtu.lt](mailto:agnesa.krasodomska@stud.vgtu.lt)

## Įvadas

Ekologiškų ir tvarių nuotekų valymo technologijų kūrimas yra labai svarbus šios pramonės ir socialinės raidos tyrimo sritis. Daugelis tyrėjų nustatė, kad viena iš svarbiausių teršalų grupių yra fenoliniai dariniai (FD) [1]. Šie junginiai vandens aplinkoje randami, dėl natūralių medžiagų degradacijos, pramoninės veiklos ir žemės ūkio užterštų nuotekų išleidimo į vandens telkinius [2]. FD sudaro svarbią endokrininės sistemos sutrikimų klasę, labai panašią į natūralius estrogenus, pagal struktūrinius požymius, todėl gali specifiskai jungtis su estrogenų receptoriais ir sukelti estrogeninį toksiškumą [3]. Šios cheminės medžiagos, patekusios į vandenį, turi tendenciją transformuotis į kitus junginius, kurie gali būti dar pavojingesni nei pradiniai junginiai [1]. Didžiausias fenolinių junginių kiekis geriamajame vandenyje turėtų neviršyti 1–10 µg/l [4].

Ypač didelį susirūpinimą keliantis FD yra bisfenolis A (BisA) [3]. BisA yra aptinkamas skirtinguose gamtos aplinkos sektoriuose: paviršiniame vandenyje, nuosėdose, atmosferoje [5]. Šis junginys plastiko pramonėje paprastai naudojamas kaip monomeras gaminant polikarbonato plastikus ir gaminant epoksidines dervas, taip pat naudojamas polikarbonatinių antipirenų gamyboje ir kaip antioksidantas plastikuose. Iš BisA pagaminti polimerai dažniausiai naudojami betoninių ir plieninių talpyklų ir vamzdžių, naudojamų vandens tiekimo sistemose, dengti, todėl BisA lengvai patenka į geriamąjį vandenį [6].

Estrogeninių FD pašalinimas kelia iššūkį tradicinėms vandens ir nuotekų valymo technologijoms. Kadangi FD yra palyginti hidrofiliški, jie gali lengvai išvengti fizikinių ir cheminių valymo procesų, skirtų pašalinti hidrofobinius teršalus [3]. Dažnai šie junginiai nuotekose apdorojami tokiais būdais: ekstrahuojant tirpikliu, skaidymu mikroorganizmais, adsorbicija ant aktyvuotos anglies arba elektrocheminiu oksidacijos metodu, bet šie metodai yra neveiksmingi ir brangūs, bei lemia dar daugiau toksiškų šalutinių produktų susidarymą [7]. Kaip alternatyvus metodas, dauguma FD gali būti oksiduojami, katalizuojant reakcijas, tam tikrais natūraliais susidaranciais ekstraląsteliniiais fermentais. Fermentinės reakcijos paprastai yra naudingos atsižvelgiant į reakcijos specifiskumą ir efektyvumą, nes juose vyksta specifiniai substratų-fermentų surišimo procesai [7].

Peroksidazės ir lakazės apima dvi svarbias fermentų klases, galinčias katalizuoti fenolinių substratų oksidacines jungimosi reakcijas. Peroksidazė (EC 1.11.1.7) yra hemą turintis glikoproteinas, katalizuojantis oksidacijos – redukcijos reakcijas, esant oksiduojančiam agentui vandenilio peroksidui. [7]. Toksinius fenolius iš vandens terpės galima pašalinti naudojant iš grybelių išskirtą fermentą *Coprinus cinereus* peroksidazę (CIP). Apdorojus fenolinius vandeninius tirpalus su CIP ir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fenoliai polimerizuojasi ir gali būti nusodinti. Didžiausias FD pašalinimo efektyvumas nustatytas esant neutraliam pH [8]. Rekombinantinė ir natyvi CIP turi tas pačias savybes, tačiau rekombinantinės peroksidazės panaudojimas yra ekonomiškėsnis [9].

FD yra sunkiai degraduojami junginiai, todėl fermentinės oksidacijos procesai būna lėti. Pastebėta, kad ši problema, gali būti išspręsta įvedant į mišinį mediatoriaus, kuris gali žymiai padidinti fermentinės reakcijos greitį ir netiesiogiai praplėsti fermento substratinį specifiskumą [10]. Šis sinerginis poveikis gali būti siejamas su trumpalaikių katijonų radikalų arba kitų labai efektyvaus substrato oksiduotų būsenų susidarymu, kurie dalyvauja mažo reaktyvumo substrato oksidacijoje [11]. Tokie naudojami mediatoriai gali būti 2-fenoksazin-10-il-etanolis (PET), 3-fenoksazin-10-il-propan-1-sulfonrūgštis (PPSA), 3-fenoksazin-10-il-propioninė rūgštis (PPA) ir kiti [12]. Į reakcijos mišinį įvedus mediatoriaus, oksidacijos reakcijos greitis padidėja. Greičio padidėjimas priklauso nuo į reakcijos mišinį įvesto mediatoriaus koncentracijos [10].

Darbo tikslas – ištirti rekombinantinės *Coprinus cinereus* peroksidazės katalizuojamą bisfenolio A oksidaciją, dalyvaujant 3-fenoksazin-10-il-propan-1-sulfonrūgšties (PPSA) mediatoriui.

### Tyrimo objektas ir metodika

Darbe naudotas BisA (M 228,29 g/mol) „MERCK“ firmos gamintojo (Vokietija). BisA tirpalas buvo ruošiamas sveriant medžiagą ir tirpinamas dejonizuotame vandenyje, laikant ultragarso vonelėje. Naudoto, rCip „Novoenzymes A/S“ firmos (Danija), fermento moliarinė koncentracija nustatyta spektrofotometriškai, esant 405 nm bangos ilgiui. Fermento molinis ekstinkcijos koeficientas  $rCIP_{\epsilon_{405}} = 109 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [13]. Vandens peroksido tirpalai buvo ruošiami iš 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tirpalo „Polskie odczynniki chemiczne S.A.“ (Lenkija). Koncentracija nustatyta spektrofotometriškai naudojant  $39,4 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  molinį ekstinkcijos koeficientą, esant 240 nm šviesos bangos ilgiui [14]. PPSA (M 305,348 g/mol) pagamintas Vilniaus universiteto Biochemijos institute (Lietuva). PPSA tirpalas paruoštas pagal medžiagos svorį ir tirpintas 50 mM fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 8). 50 mM fosfatinis buferinis tirpalas pH 8 buvo paruoštas iš NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O druskos (M 156,01 g/mol) (UAB GRIDA) ir Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O druskos (M 177,99 g/mol) (VWR International GmbH/B.D.H (Austria)).

Spektrofotometriniai matavimai buvo atliekami naudojant „Genesys 10S UV-VIS“ (Thermo Scientific, JAV) spektrofotometrą, termostatuojamoje kvarcinio stiklo kiuvetėje (1 cm pločio), palaikant 25 ± 0,1 °C temperatūrą, naudojant „Lauda ECO E4“ termostatą. BisA sugerties kitimas matuotas esant 276 nm bangos ilgiui. Kinetiniai matavimai atlikti 50 mM fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 8), esant tokioms reagentų koncentracijoms: 5–30 μM BisA, 0,005–0,02 μM rCip, 10–150 μM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir 0,1–0,6 μM PPSA. Reakcijos inicijuojamos įvedant rCip.

Pradinio reakcijos greičio priklausomybės sudarytos nuo BisA, rCip, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir PPSA koncentracijų. BisA oksidacijos reakcijos pradinis greitis nustatytas iš oksidacijos produktų sugerties kinetinių kreivių, kurios buvo normuotos pagal susidarancius produktus. Gautos kreivės pradinė dalis (50 s) buvo aproksimuota tiesės lygtimi, kurios tiesės nuolinkio kampo tangentes atitiko pradinį reakcijos greitį (V<sub>0</sub>). BisA katalizinės oksidacijos V<sub>0</sub> priklausomybės nuo substrato ir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijų, bei PPSA oksidacijos V<sub>0</sub> buvo taikyta Michaelis-Menten lygtis:

$$V_0 = \frac{V_{max} \cdot [S]}{K_M + [S]} \quad (1)$$

Visi eksperimentai kartoti 3 kartus (n = 3). Paklaidos skaičiuotos, taikant sekančią formulę:

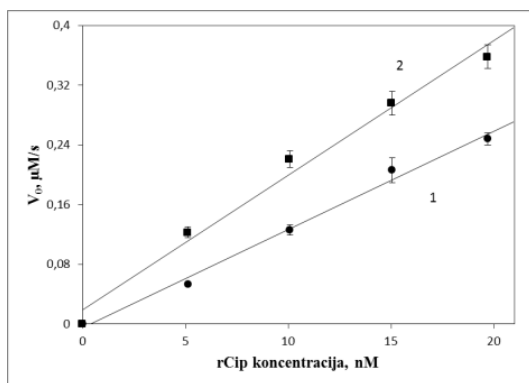
$$\Delta \bar{x} = tS = t \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2)$$

kur S – standartinė paklaida, t – Stjudento koeficientas, lygus 4,3 (esant patikimumui 95,5%) [15].

Duomenų apdorojimui ir procesų modeliavimui naudota kompiuterinė programa Mathcad 2001 Professional ir Sigmaplot 12.

### Rezultatai ir jų aptarimas

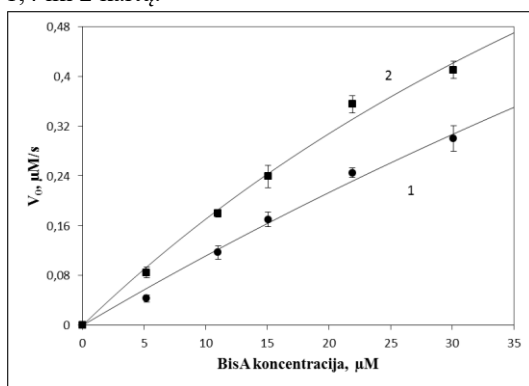
BisA biokatalizinės oksidacijos V<sub>0</sub> priklausomybė nuo rCip koncentracijos (1 pav.) buvo tiriama, palaikant pastovią 25 °C temperatūrą, 50 mM fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 8).



1 pav. BisA oksidacijos  $V_0$  priklausomybė nuo rCip koncentracijos. Sąlygos: 25 °C, 8 pH, 22 μM BisA, 100 μM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5–20 nM rCip, 0 μM PPSA (1)/ 0,45 μM PPSA (2). Eksperimentiniai taškai aproksimuoti taikant tiesės lygtį ( $R^2$  (1) = 0,9924,  $R^2$  (2) = 0,9851).

BisA biokatalizinės oksidacijos  $V_0$  priklausomybė nuo rCip koncentracijos (1 pav.) buvo tiriama, palaikant pastovią 25 °C temperatūrą, 50 mM fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 8). BisA ir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos pastovios, atitinkamai 22 μM ir 100 μM. Keičiant rCip koncentraciją nuo 5 iki 20 nM,  $V_0$  kito tiesiškai: nuo 0,053±0,002 μM/s iki 0,248±0,006 μM/s. BisA ir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos pastovios, atitinkamai 22 μM ir 100 μM. Keičiant rCip koncentraciją nuo 5 iki 20 nM,  $V_0$  kito tiesiškai: nuo 0,053±0,002 μM/s iki 0,248±0,006 μM/s. Į reakciją įvedus 0,45 μM PPSA tirpalo,  $V_0$  padidėjo ir kito nuo 0,123±0,007 μM/s iki 0,358±0,016 μM/s. Esant mažoms rCip koncentracijoms, PPSA mediatorius  $V_0$  didina apie 2 kartus, o augant rCip koncentracijai,  $V_0$  padidėjimas sumažėja iki 1,5 karto.

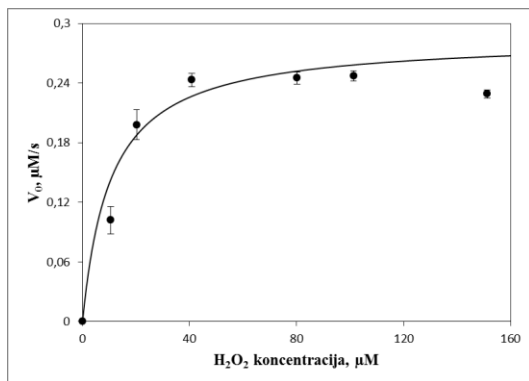
Palaikant pastovią temperatūrą, BisA biokatalizinės oksidacijos  $V_0$  priklausomybė nuo substrato (2 pav.), buvo tiriama keičiant BisA koncentraciją 5–30 μM ribose, esant pastovioms 20 nM rCip ir 100 μM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijoms. Keičiant BisA koncentraciją,  $V_0$  didėjo pagal Michaelis – Menten kinetiką, nuo 0,043±0,006 μM/s iki 0,3±0,021 μM/s. Pridėjus 0,45 μM PPSA mediatoriaus,  $V_0$  atitinkamai padidėjo nuo 0,085±0,009 μM/s iki 0,41±0,014 μM/s. Šiuo atveju PPSA santykinai gali didinti  $V_0$  nuo 1,4 iki 2 kartų.



2 pav. BisA oksidacijos  $V_0$  priklausomybė nuo BisA koncentracijos. Sąlygos: 25 °C, 8 pH, 5–30 μM BisA, 100 μM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 20 nM rCip, 0 μM PPSA (1)/ 0,45 μM PPSA (2). Eksperimentiniai taškai aproksimuoti taikant Michaelis – Menten kinetikos modelį ( $R^2$  (1) = 0,9915,  $R^2$  (2) = 0,9931).

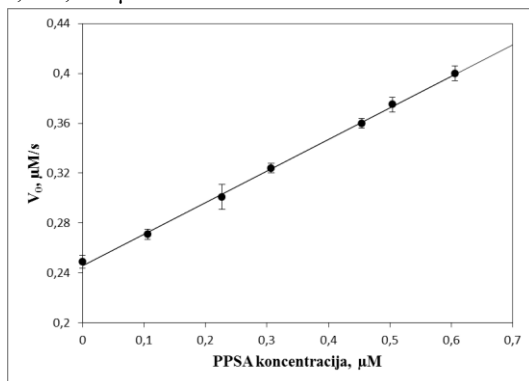
Taikant (1) lygtį buvo aprašytas vykstantis procesas ir gauti kintamieji parametrai: BisA oksidacijos reakcijoje be mediatoriaus  $V_{max} = 2,411$  μM/s ir  $K_M = 205,973$  μM, o su mediatoriumi  $V_{max} = 1,569$  μM/s ir  $K_M = 81,896$  μM.

Tirta  $V_0$  priklausomybė nuo vandenilio peroksido koncentracijos (3 pav.). Esant 10 – 150 μM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijoms,  $V_0$  svyruoja nuo 0,102±0,014 μM/s iki 0,247±0,005 μM/s. Esant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijai 150 μM yra matoma, kad vyksta peroksidazės inaktyvacija. Taikant (1) lygtį buvo aprašytas vykstantis procesas ir gauti kintamieji parametrai  $V_{max} = 0,291$  μM/s ir  $K_M = 12,655$  μM.



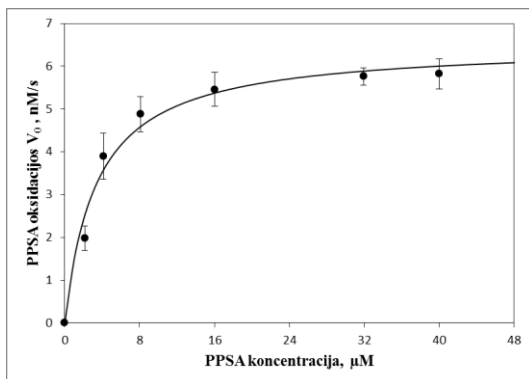
3 pav. BisA oksidacijos  $V_0$  priklausomybė nuo  $H_2O_2$  koncentracijos. Sąlygos: 25 °C, 8 pH, 22  $\mu M$  BisA, 10–150  $\mu M$   $H_2O_2$ , 20 nM rCip. Eksperimentiniai taškai aproksimuoti taikant Michaelis – Menten kinetikos modelį ( $R^2 = 0,9447$ ).

Pasirinkus 0,1–0,6  $\mu M$  PPSA koncentracijas, buvo tirta, kaip keičiasi BisA katalizinės oksidacijos  $V_0$ , priklausomai nuo PPSA kiekio tirpale (4 pav.). Palaikant pastovias sąlygas ir keičiant PPSA koncentraciją,  $V_0$  kito tiesiškai, nuo  $0,271 \pm 0,004$   $\mu M/s$  iki  $0,4 \pm 0,006$   $\mu M/s$ .



4 pav. BisA oksidacijos pradinio reakcijos greičio priklausomybė nuo PPSA koncentracijos. Sąlygos: 25 °C, 8 pH, 22  $\mu M$  BisA, 100  $\mu M$   $H_2O_2$ , 20 nM rCip, 0–0,6  $\mu M$  PPSA. Eksperimentiniai taškai aproksimuoti taikant tiesės lygtį ( $R^2 = 0,9988$ ).

Tirta biokatalizinė PPSA oksidacijos  $V_0$  priklausomybė nuo PPSA koncentracijos (5 pav.). Naudota PPSA koncentracija intervale 2–40  $\mu M$ . PPSA oksidacijos  $V_0$  kinta nuo  $1,981 \pm 0,283$  nM/s iki  $5,823 \pm 0,349$  nM/s. Vykstantis procesas buvo aprašytas taikant Michaelis-Menten lygtį ir gauti kinetiniai parametrai  $V_{max} = 6,513 \cdot 10^{-9}$  M/s ir  $K_M = 3,393 \cdot 10^{-6}$  M.



5 pav. PPSA oksidacijos  $V_0$  priklausomybė nuo PPSA koncentracijos. Sąlygos: 25 °C, 8 pH, 2–40  $\mu M$  PPSA, 100  $\mu M$   $H_2O_2$ , 10 pM rCip. Eksperimentiniai taškai aproksimuoti taikant Michaelis – Menten kinetikos modelį ( $R^2 = 0,9962$ ).

## Išvados

1. BisA biokatalizinės oksidacijos  $V_0$  priklauso nuo BisA, rCip ir  $H_2O_2$  koncentracijų.
2. PPSA mediatorius BisA oksidacijos  $V_0$  didina 1,5–2 kartus, priklausomai nuo PPSA, rCip ir BisA koncentracijos.

## Padėka

Autoriai dėkoja dr. A. Palaimai ir dr. R. Jančienei už susintetintą 3-fenoksazin-10-il-propan-1-sulfonrūgštį.

## Literatūra

1. S. J. Kulkarni, D. J. P. Kaware. Review on research for removal of phenol from waste-water. *International Journal of Scientific and Research Publications* **3**, 654-658 (2013).
2. M. L. Davia, F. Gnudi. Phenolic compounds in surface water. *Water Research* **14**, 3213-3219 (1999).
3. H. Qingguo, J. Walter ir J. R. Weber. Transformation and removal of Bisphenol A from aqueous phase via peroxidase-mediated oxidative, coupling reactions: efficacy, products, and pathways. *Environmental Science and Technology* **39**, 6029-6036 (2005).
4. D. Puig, D. Barcelo. Determination of phenolic compounds in water and waste water. *Trends in analytical chemistry* **8**, 362-375 (1996).
5. E. Felis, S. Ledakowicz ir J. S. Miller. Degradation of Bisphenol A using UV and UV/ $H_2O_2$  processes. *Water Environment Research* **12**, 2154-2158 (2011).
6. J. Y. Hu, T. Aizawa, S. Ookubo. Products of aqueous chlorination of bisphenolA and their estrogenic activity. *Environmental Science and Technology* **36**, 1980-1987 (2002).
7. I. Bratkovskaja, R. Vidziunaite ir J. Kulys. Oxidation of Phenolic Compounds by Peroxidase in the Presence of Soluble Polymers. *Biochemistry (Moscow)* **9**, 985-992 (2004).
8. C. Kauffmann, B.R. Petersen, M. J. Bjerrum. Enzymatic removal of phenols from aqueous solutions by *Coprinus cinereus* peroxidase and hydrogen peroxide. *Journal of Biotechnology* **73**, 71-74 (1999).
9. S. J. Kim, J. A. Lee, Y. H. Kim, B. K. Song. Optimization of the Functional Expression of *Coprinus cinereus* Peroxidase in *Pichia pastoris* by Varying the Host and Promoter. *Journal of Microbiology and Biotechnology* **19**, 966-971 (2009).
10. B. Macijauskas, L. Tetianec ir J. Kulys. Sinergetinių reakcijų, katalizuojamų rekombinantine *Myceliophthora thermophila* lakaze, tyrimas, iš 14-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ 2011 metų teminės konferencijos Bioinžinerijos ir bioinformatikos sekcijos straipsnių rinkinys. ISBN 978-9955-28-832-9 (2011).
11. J. Kulys, Z. Dapkunas, R. Stupak. Intensification of biocatalytical processes by synergistic substrate conversion. Fungal peroxidase catalyzed N-Hydroxy derivative oxidation in presence of 10-propyl sulfonic acid phenoxazine. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **158**, 445-456 (2009).
12. J. Kulys, I. Bratkovskaja. Antioxidants determination with laccase. *Talanta* **72**, 526-531 (2007).
13. M. B. Andersen, Y. Hsuanyu, K. B. Welinder ir kiti. Spectral and kinetic properties of oxidized intermediates of *Coprinus cinereus* peroxidase. *Acta Chemica Scandinavica* **4**, 1080-1086 (1991).
14. D. P. Nelson, L. A. Kiesow. Enthalpy of decomposition of hydrogen peroxide by catalase at 25 °C (with molar extinction coefficients of  $H_2O_2$  solutions in the UV). *Analytical Biochemistry* **49**, 474-478 (1972).
15. V. Laurinavičius, *Biocheminiai analizės metodai*. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla. p. 308 (2012).

# BOLIVINĖS BALANDOS PRODUKTŲ ĮTAKA KVIETINIŲ KEPINIŲ KOKYBEI IR JUSLINĖMS SAVYBĖMS

Aneta Kriauciūnaitė, Dalia Čižeikienė

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT – 50254 Kaunas  
[aneta.kriauciunaite@ktu.edu](mailto:aneta.kriauciunaite@ktu.edu)

## Įvadas

Jau nuo senų laikų bolivinė balanda laikyta ypatingos svarbos grūdinės kilmės augalu, kuris išskirtinai turtingas savo maistine ir biologine verte. Įrodyta, kad bolivinė balanda yra turtinga aukštos biologinės vertės baltymais, gyvybiškai svarbiomis aminorūgštimis, nesočiomis riebalų rūgštimis, skaidulinėmis medžiagomis, kompleksiniais angliavandeniais ir kitais vertingais bioaktyviais junginiais, tokiais kaip polifenoliai (fenolinės rūgštys, flavonoidai) [1]. Lyginant su kviečių ir kukurūzų kultūromis, bolivinė balanda yra kur kas vertingesnis baltymų šaltinis. Priklausomai nuo rūšies, baltymų kiekis gali būti nuo 13,81 % iki 21,9 % [2]. Įvertinus, jog XXI a. bolivinė balanda sulaukia vis platesnio įvairių tyrėjų ir vartotojų susidomėjimo, dėl teigiamo poveikio žmogaus sveikatai, išskirtinės maistinės ir biologinės sudėties bei vertinant augantį susidomėjimą raugų technologija įprastame duonos gamybos procese, siekiant pagerinti kepinio kokybę, svarbu tirti bolivinės balandos panaudojimo galimybes fermentuotų produktų gamybai ir kepiniams.

Darbo tikslas – nustatyti pienarūgščių bakterijų (*Lactobacillus brevis* R26, *Lactobacillus plantarum* MR24) tinkamumą bolivinės balandos fermentuotiems produktams gaminti bei įvertinti šių produktų įtaką kvietinės duonos kokybei ir juslinėms savybėms.

## Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimų metu buvo naudotos pieno rūgšties bakterijos – *Lactobacillus brevis* ir *Lactobacillus plantarum*, anksčiau išskirtos iš ruginių raugų.

Fermentuoti produktai ruošti skirtingo drėgnio (30 % SM, 35 % SM, 40 % SM, 45 % SM bei 50 % SM) fermentuojant smulkintas baltosios bolivinės balandos sėklas 72 val. laikotarpyje su pieno rūgšties bakterijomis. Prieš fermentaciją smulkintos bolivinės balandos sėklos buvo sterilizuotos (15 min., 121 °C), siekiant pašalinti mikroorganizmus esančius žaliavoje. Sterili grūdinė žaliava sumaišyta su steriliu vandeniu ir inokuluota 2 proc. šviežių pieno rūgšties bakterijų suspensijos. Nustatytas fermentuotų produktų pH, bendras titruojamasis rūgštingumas (BTR) po 24, 48 ir 72 val. fermentacijos 30 ir 37 °C temperatūrose, atitinkamai su *L. brevis* ir *L. plantarum* bakterijomis.

Tyrimui pasirinkta kvietinė duona, kurios gamybai naudota 10 ir 5 % fermentuoto bolivinės balandos produkto, 10 ir 5 % bolivinės balandos miltų priedo. Sudarytos 5 receptūros, kurios pateiktos 1 lentelėje. Kontrolinis kepinys ruoštas iš 100 % kvietinių 550 C tipo miltų, 3 % presuotų mielių, 1,5 % druskos (kiekis žaliavų pateiktas procentais nuo miltų masės). Tešla (drėgnis 44 %) ruošta žaliavas maišant 3 min lėtuju režimu ir 10 min greituju režimu maišyklėje (DIOSNA P25, Rusija). Tešla rauginta 30 min, 28 °C temperatūroje, rauginimo kameroje (MIWA, Vokietija). Suformuoti tešlos ruošiniai (po 370 g) kildinti 60 min, 35 °C, esant 85 % sant. oro drėgnumui kildinimo kameroje (MIWA, Vokietija). Kepta (220 °C, 30 min) padinėje kepimo krosnyje (MIWA, Vokietija).

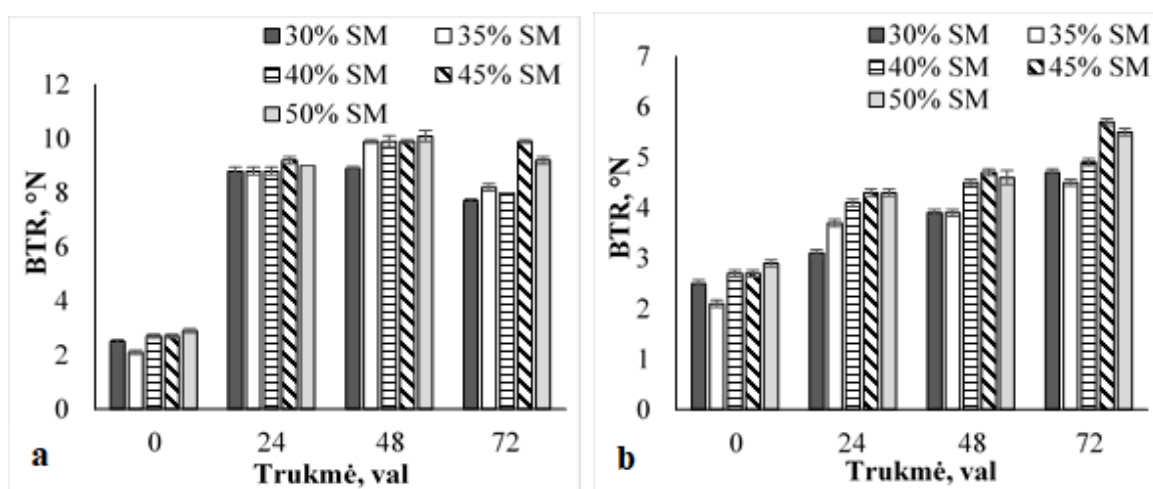
**1 lentelė.** Kvietinės duonos kepinių receptūros

Žaliavos	I receptūra	II receptūra	III receptūra	IV receptūra	V receptūra
Bolivinės balandos miltai (fermentuotam produktui)	–	–	–	50	25
Kvietiniai miltai, 550 C tipo (tešlai)	500	450	475	450	475
Bolivinės balandos miltai (tešlai)	–	50	25	50	25
Presuotos mielės (tešlai)			15		
Druska (tešlai)			8,5		

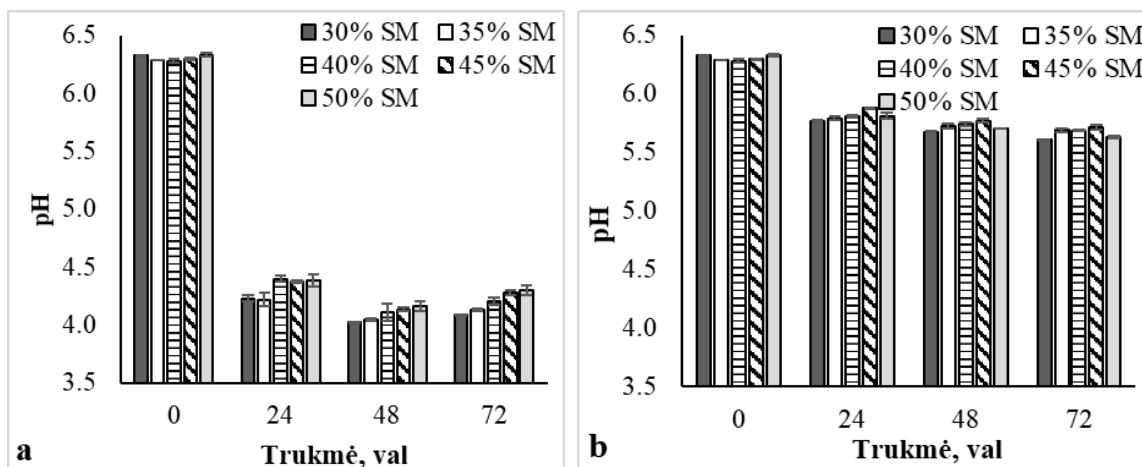
Raugų ir kepinių aktyvusis rūgštingumas (pH) ir bendras titruojamasis rūgštingumas (BTR) nustatyti pagal Juodeikienę ir kt. [3]. Tiriamų duonos kepinių kokybės rodikliai nustatyti, praėjus 24 val. po kepimo. Kepinio formos išlaikymo rodiklis nustatytas perpjovus kepinį pusiau ir liniuote 0,1 cm tikslumu išmatavus riekės aukštį (h) ir skersmenį (d). Formos išlaikymo rodiklis išreikštas aukščio ir skersmens santykiu (h/d). Minkštimo aktyvumas nustatytas Žuravlioio prietaisu pagal LST 1442:1996 [4]. Juslinių savybių vertinimas atliktas, vertinant minkštimo spalvą, bendrą gaminio priimtumą, gaminio kvapą, skonį, priedo intensyvumą, trupumą, kietumą bei sausumą.

### Rezultatai ir jų aptarimas

Fermentuotų bolivinės balandos produktų bendrojo titruojamojo rūgštingumo (BTR) pokytis, vykstant fermentacijai pateiktas 1 paveiksle, o pH verčių pokytis pateiktas 2 paveiksle. Didžiausias BTR fermentuotame produkte su *L. plantarum* buvo po 48 val. fermentacijos. Didžiausias BTR buvo esant 50 % sausųjų medžiagų terpei – 10,1 °N. Vykstant fermentacijai su *L. plantarum*, pH vertės proporcingai mažėjo nuo 0 iki 48 val., o po 72 val. aktyviojo rūgštingumo vertės kito nežymiai. Išryškėjo stiprus skirtumas tarp pieno rūgšties bakterijų rūšies. Di Renzo ir kt. [5] nustatė, jog po 24 val. fermentacijos su *L. plantarum*, BTR padidėjo iki ~ 17 °N, o po 48 val. – ~ 23 °N, šios vertės yra gerokai didesnės lyginant su kitų mokslininkų nustatytomis, tokius rezultatų skirtumus galima nulėmė didesnis pienarūgščių bakterijų aktyvumas arba sinergetinis poveikis su kitais terpėje esančiais mikroorganizmais, kadangi pradinė žaliava, literatūros duomenimis, sterilizuota nebuvo. Fermentacija su *L. brevis* kultūra bolivinės balandos sėklų terpėje vyko gerokai lėčiau, todėl kvietinių kepinių gamybai pasirinkti su *L. plantarum* fermentuoti bolivinės balandos produktai.



**1 pav.** Terpės drėgnio įtaka fermentuotų bolivinės balandos produktų BTR rodikliams fermentacijos metu su: *L. plantarum* (a) ir *L. brevis* (b) pienarūgštėmis bakterijomis

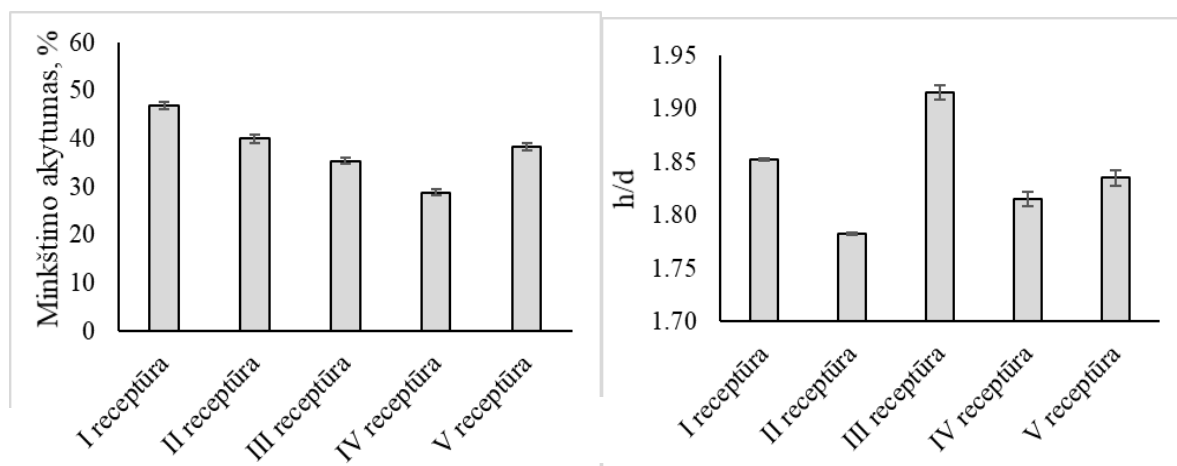


2 pav. Terpės drėgnio įtaka fermentuotų bolivinės balandos produktų pH rodikliams fermentacijos metu su: *L. plantarum* (a) ir *L. brevis* (b) pienarūgštėmis bakterijomis

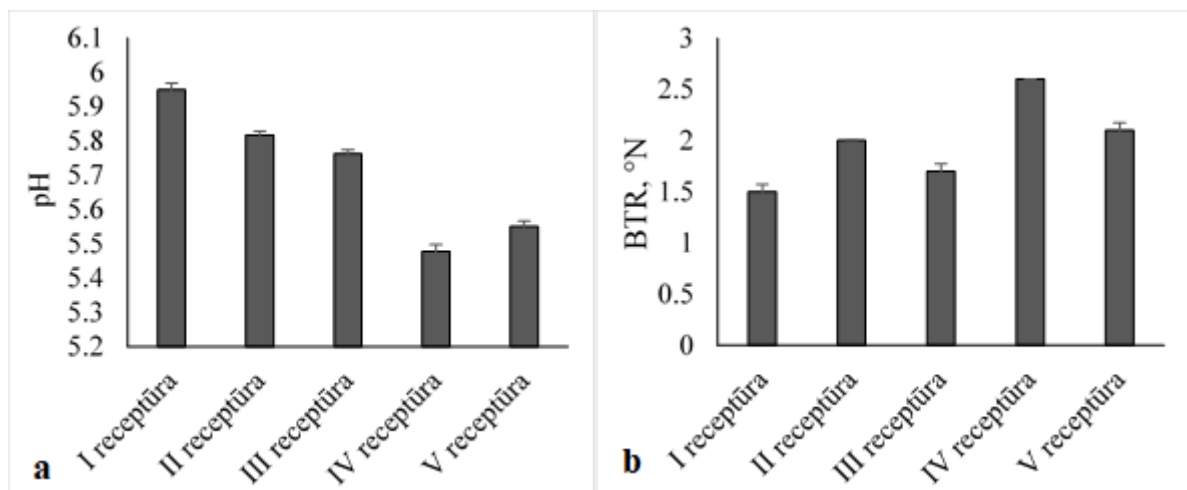
Nefermentuotų bolivinės balandos sėklų bei fermentuotų jų produktų įtaka kvietinės duonos minkštimo akytumui ir formos išlaikymo rodikliui pateikta 3 paveiksle. Akyčiausias buvo kontrolinio kepinio minkštymas (46,93 %), o mažiausiai akytas kepinys buvo su 10 % bolivinės balandos fermentuotu produktu (28,82 %). Gauta, kad su 10 % bolivinės balandos miltų priedu, kepinio akytumas – 40 %, su 5 % bolivinės balandos priedu – 35,4 %, o su 5 % bolivinės balandos fermentuotu produktu – 38,27 %.

Geriausiai formą išlaikė kepinys su 5 % bolivinės balandos miltų priedu (1,92). Prasčiausiai forma išlaikyta kepinio, su 10 % bolivinės balandos miltų priedu (1,78). Nustatytos kvietinių kepiinių aktyviojo rūgštingumo ir bendrojo titruojamojo rūgštingumo vertės pateiktos 4 paveiksle.

Mažiausias rūgštingumas buvo gautas kontrolinio kvietinės duonos kepinio (5,95 pH). Bolivinės balandos priedas suteikė duonai rūgštumo, rūgščiausia kvietinė duona gauta, naudojant 10 % bolivinės balandos raugą (5,48 pH). Antroji pagal rūgštumą, duona su 5 % bolivinės balandos raugu (5,55 pH). Didžiausia BTR vertė buvo kvietinės duonos kepiinių, su 10 ir 5 % bolivinės balandos fermentuotais produktais (2,6 ir 2,1°N). Mažiausiai rūgščių junginių pasigamino kontroliniame kvietinės duonos kepinyje (1,5 °N).

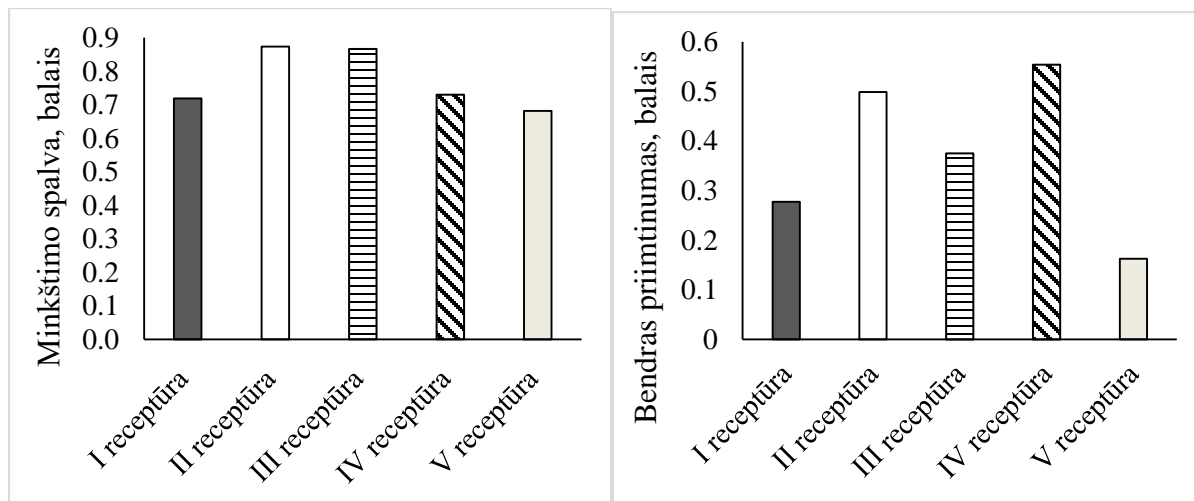


3 pav. Bolivinės balandos miltų ir fermentuotų produktų įtaka kvietinės duonos minkštimo akytumui (a) ir formos išlaikymo rodikliui (b)

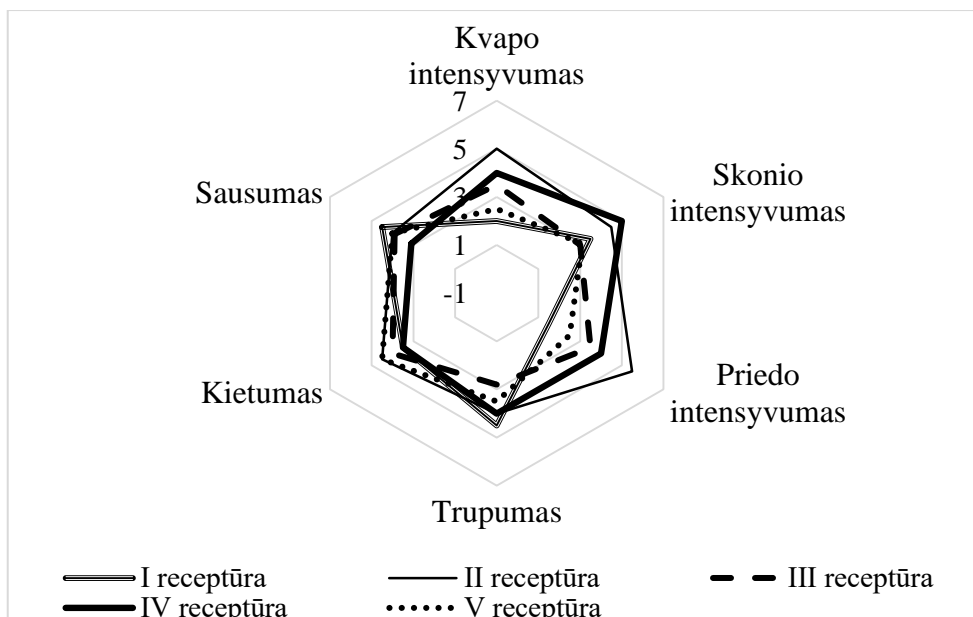


**4 pav.** Bolivinės balandos miltų ir fermentuotų produktų įtaka kvietinės duonos minkštimo pH (a) ir BTR (b) vertėms

Kepinių juslinio vertinimo rezultatai pateikti 5 ir 6 paveikluose. Rusviausia kvietinės duonos minkštimo spalva buvo gauta naudojant 10 % bolivinės balandos miltų priedą ir 10 % fermentuotą produktą. Šviesiausia kvietinės duonos minkštimo spalva buvo duonos kepinio su 5 % bolivinės balandos fermentuotu produktu. Vertintojams labiausiai patiko kvietinės duonos kepiniai su 10 ir 5 % bolivinės balandos miltų priedais. Tačiau vertintojai taip pat teigiamai įvertino ir kepinius, ruoštus su 5 ir 10 % bolivinės balandos fermentuotais produktais. Intensyviausiu kvapu pasižymėjo II-osios, III-osios ir IV-osios receptūrų kvietinės duonos kepiniai, kuriuose buvo naudotas 10 ir 5 % bolivinės balandos miltų priedas bei 10 % fermentuotas produktas. Labiausiai išreikštas skonis juntamas II-osios ir IV-osios receptūrų, kur buvo naudota 10 % bolivinės balandos miltų priedas ir analogiškas kiekis fermentuoto produkto. Priedo intensyvumas labiausiai išryškėjo II-osios, III-osios ir IV-os receptūrų. Didžiausias trupumas pasireiškė kontrolinio kepinio bei II-osios ir IV-osios duonos receptūrų. Didžiausiu kietumu pasižymėjo kepiniai su 10 % bolivinės balandos miltų priedu ir 5 % fermentuotu produktu.



**5 pav.** Bolivinės balandos ir fermentuotų jos produktų įtaka kvietinių kepiinių: minkštimo spalvai (a) ir bendram priimtinumui (b)



6 pav. Bolivinės balandos miltų priedo ir fermentuotų produktų įtaka kvietinės duonos jusliniams rodikliams

## Išvados

1. Bolivinės balandos miltai buvo tinkama terpė fermentacijai su *Lactobacillus plantarum* pieno rūgšties bakterijomis (po 24 val. BTR buvo 9, o pH vertės pasiekė 4,39), tuo tarpu fermentacija su *Lactobacillus brevis* šioje terpėje vyko lėčiau, buvo gautos gerokai žemesnės BTR (4,3) ir aukštos terpės pH vertės (5,81).
2. Nefermentuotų bolivinės balandos miltų priedo bei fermentuotų su *Lactobacillus plantarum* bolivinės balandos produktų panaudojimas kvietinių duonos kepinių sistemose mažino kepinių pH ir BTR vertes.
3. Bolivinės balandos miltų bei fermentuotų jų produktų panaudojimas kvietinės duonos gamybos technologijoje lemia geresnes kepinio juslines savybes: skonį ir aromatą, drėgnumą, mažesnę trupumą ir kietumą, bei didina bendrą gaminio priimtinumą.

## Literatūra

1. Pellegrini, M., et al. Chemical, fatty acid, polyphenolic profile, techno-functional and antioxidant properties of flours obtained from quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) seeds. *Industrial Crops and Products*. 2018, 111, 38-46.
2. FOOD AND AGRICULTURE ORGANISATION. Quinoa: An ancient crop to contribute to world food security. 2011, 1-63.
3. Juodeikiene, G. ir kt. // *Wheat Bread with New Extruded Wheat Material*, *Food Technology and Biotechnology*. 2011, 49 (4), 502–510.
4. LST 1442:1996. Duona ir pyrago gaminiai. Aktyumo nustatymas. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 1996.
5. Di Renzo, T., et al. Flavoring Production in Kamut, Quinoa and Wheat Doughs Fermented by *Lactobacillus paracasei*, *Lactobacillus plantarum*, and *Lactobacillus brevis*: A SPME-GC/MS Study. *Frontiers in Microbiology*. 2018, 9: 429.

# ALIEJAUS PANAUDOJIMAS BIOTEPAMOSIOS MEDŽIAGOS GAMYBAI

Simona Kriaučiūnaitė<sup>1</sup>, Viktorija Jakubauskaitė<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Klaipėdos universitetas. Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas. Bijūnų g. 17,  
LT-91225 Klaipėda  
[ksimuka@gmail.com](mailto:ksimuka@gmail.com)

## Įvadas

Per pastarąjį šimtmetį didesnis naujų išteklių poreikis sąlygojo iškastinio kuro atsargų eikvojimą ir aplinkos taršos didėjimą. Paskutiniu metu pasaulyje tepalų, naudojamų mažinti žalai, atsiradusiai dėl trinties, nusidėvėjimo ir perkaitimo besiliečiančiose dalyse, paklausa siekia apie 41,7 milijonų tonų [1]. Iš naftos pagamintų tepalų pagrindinis neigiamas poveikis yra susijęs su vandens ir dirvožemio užteršimu, atsirandamu dėl eksploatacinių nelaimių, kas mažina biologinę įvairovę, bei nepageidaujamu dideliu toksiškumu ir blogu suirstamumu [2].

Minėtos ypatybės paskatino pramonės įmones imtis iniciatyvos pradėti naudoti aplinkai draugiškas tepamąsias medžiagas. Išaugo susidomėjimas medžiagų, pagamintų iš aliejingųjų augalų aliejaus (rapsų, saulėgrąžų ir t. t.) ir sintetinių esterių, kurie yra draugiški aplinkai, mažiau toksiški, gaminami iš atsinaujinančių žaliavų ir turi geresnes tribologines savybes lyginant su mineralinėmis alyvomis [1].

Esteriai gaminami iš karboksirūgščių ir alkoholių. Tinkamiausi ilgos grandinės  $\geq C_8$  alkoholiai, nes tada esteriai turi geresnes tribologines savybes. Tačiau atsižvelgiant į aplinkosauginę dalį, didėja susidomėjimas bioalkoholių, tokių kaip butanolis, naudojimu. Jis yra mažai higroskopinis, gali būti gaminamas naftos chemijos bei biomasės (cukranendrių, kukurūzų, kviečių, cukrinių runkelių ir kt.) fermentacijos proceso metu [3].

Daugelyje šalių įprastinių tepalų gamyba ir naudojimas griežtai reglamentuojamas, siekiant sumažinti aplinkos taršą. Vienas tokių pavyzdžių yra Europos Sąjungos ekologinis ženklas. Šis žymėjimas apima ir biotepamosioms medžiagoms keliamus griežtus kriterijus, ypač dėl atsinaujinančių žaliavų naudojimo ir biologinio suirimo. Vienas iš kriterijų – privalo būti apie 45–70 proc. atsinaujinančių medžiagų, priklausomai nuo panaudojimo srities [4].

Todėl šio darbo tikslas – įvertinti rapsų bei saulėgrąžų aliejaus panaudojimo galimybę biotepamosios medžiagos gamyboje.

## Tyrimo objektas ir metodika

Eksperimentas buvo atliekamas naudojant aliejingųjų augalų aliejus – rapsų ir saulėgrąžų. Eksperimento metu buvo siekiama pagaminti biotepamąją medžiagą, kuri atitiktų ISO 15380 standartą.

**Aliejaus hidrolizė.** Rapsų arba saulėgrąžų aliejus sumaišomas su 0,1 M acetato buferiu pH 4,5 santykiu 1:1 pagal tūrį. Pašildoma iki 30 °C temperatūros ir pridedama lipazės miltelių 2 proc. nuo aliejaus masės. Mišinys buvo maišomas 24 valandas magnetine maišykle 1000 aps · min<sup>-1</sup> greičiu palaikant 30 °C temperatūrą.

**Laisvųjų riebalų rūgščių išskyrimas.** Po paros mišinys perkeliamas į dalijamąjį piltuvą ir įpilamas n-heksanas. Mišiniui nusistovėjus, viršuje susidarantis tirpiklio sluoksnis, turintis LRR, atskiriamas nuo glicerolio ir vandens sluoksnio. Iš šios fazės bevandeniu natrio sulfatu pašalinami vandens pėdsakai, mišinys nufiltruojamas. Heksanas pašalinamas rotaciniu garintuvu sudarant 800 mbar vakuumą ir 35 °C temperatūrą.

**Esterinimas.** Laisvosios riebalų rūgštys, išskirtos tyrimo metu, sumaišomos su 1-butanolio alkoholiu santykiais 1:2 ir 1:6. Pridedamas rūgštinis katalizatorius Amberlite IR-120 3 proc. nuo laisvųjų riebalų rūgščių masės. Mišinys maišomas magnetine maišykle 500 aps · min<sup>-1</sup> greičiu, 80 °C temperatūroje.

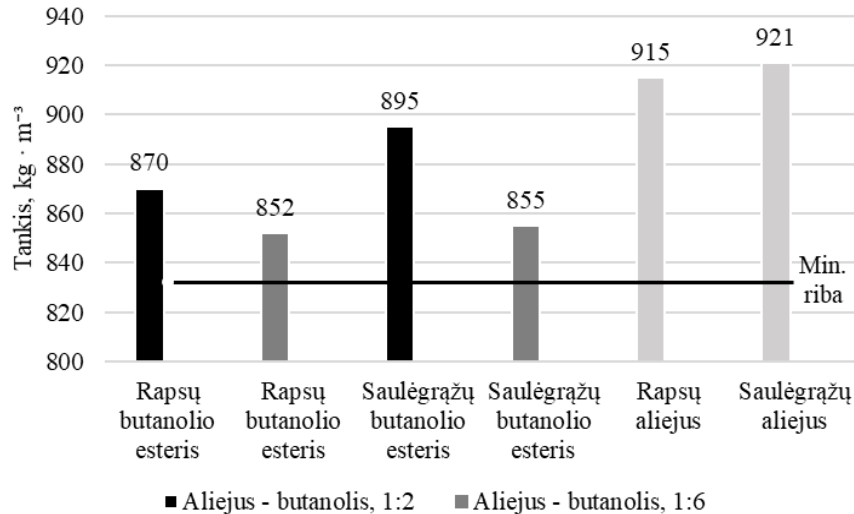
Kas 30 min. imamas mėginys ir matuojama rūgštinė vertė – stebimas jos mažėjimas. Pagal rūgšties kiekio terpėje mažėjimą sprendžiama apie sureagavusių rūgščių kiekį. 1 g mėginio yra ištirpinamas 20 ml acetono-etanolio (1:1) tirpiklyje, įlašinami keli lašai fenolftaleino indikatoriaus. Titravimui naudojamas 0,1 M KOH tirpalas. Titruojama taip, kad mišinyje atsiradusi rožinė spalva nesikeistų daugiau kaip 30 s. Esterinimo reakcija buvo nutraukta, kai rūgšties

vertė tapo pastovi – paskutinių matuotų mėginių rūgštinės vertės dydžiai nekito. Po esterinimo iš esterių vandens pėdsakai pašalinami bevandeniu natrio sulfatu. Nesureagavęs butanolio alkoholis atskiriamas rotaciniu garintuvu. Eksperimento metu buvo gauti saulėgrąžų bei rapsų butanolio esteriai.

Norint įvertinti aliejų – rapsų ir saulėgrąžų panaudojimo galimybę biotepamosios medžiagos gamyboje, tyrimo metu buvo tiriami tokie parametrai: tankis, klampa, stingimo temperatūra.

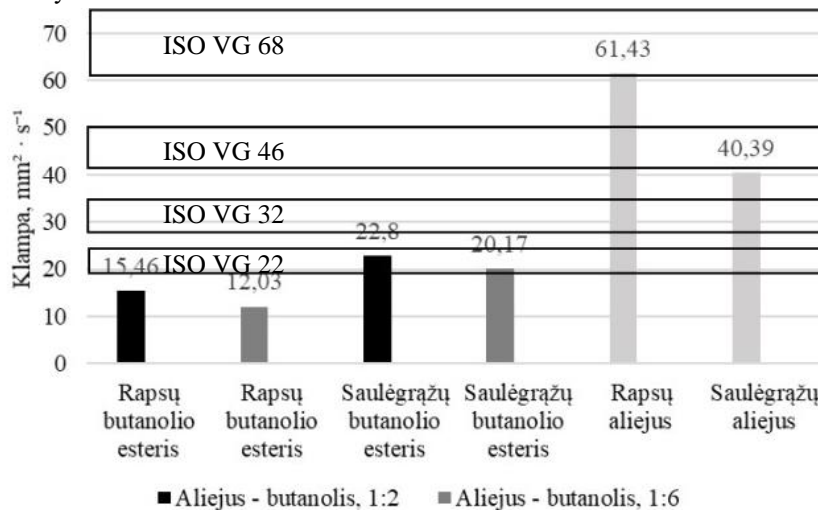
## Rezultatai ir jų aptarimas

Eksperimento metu pagamintiems saulėgrąžų ir rapsų butanolio esteriams buvo nustatomi kokybės rodikliai: tankis 15 °C temperatūroje, klampa 40 °C ir 100 °C temperatūroje, klamos indeksas bei stingimo temperatūra.



1 pav. Aliejų ir esterių tankio tyrimo rezultatai

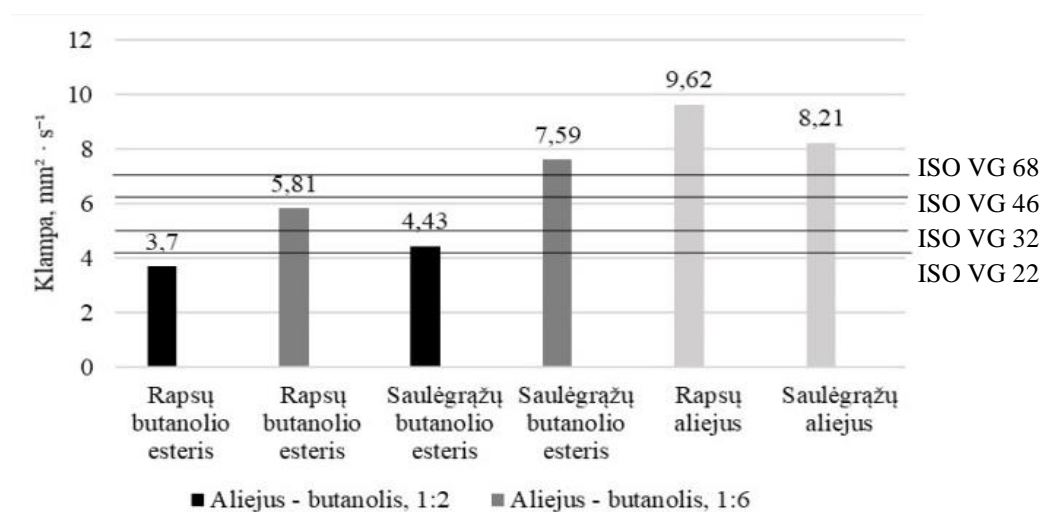
Iš 1 paveikslo galima matyti, kad rapsų butanolio esterio (1:2) tankis 4,9 proc. mažesnis už gryną rapsų aliejų, bet 2,1 proc. didesnis už rapsų butanolio esterį (1:6). Saulėgrąžų butanolio esterio (1:2) tankis 2,8 proc. mažesnis lyginant su grynu saulėgrąžų aliejumi, bet 4,5 proc. didesnis lyginant su saulėgrąžų butanolio esteriu (1:6). Apibendrinant galima teigti, kad esterių tankis mažėja, kai yra didinama alkoholio koncentracija. Visų aliejų esterių tankiai viršija minimalią tankio ribą, o maksimalios ribos, kuri yra ties 1200 kg · m<sup>-3</sup>, nesiekia, kas sumažina šių esterių transportavimo išlaidas bei yra tinkami naudoti.



**2 pav.** Aliejų ir esterių klampos, esant 40 °C temperatūrai, tyrimo rezultatai

Atsižvelgiant į ISO 15380 standartą, galima matyti, kad pagaminti esteriai į daugelį klamos klasių nepatenka. Saulėgrąžų butanolio esteriai yra tarp ISO VG 22 klasės klamos ribų, o rapsų butanolio esteriai nepatenka į ISO klamos intervalus.

Remiantis 2 paveikslu, pastebima, rapsų butanolio esteris (1:2) 22,2 proc. didesnis už rapsų butanolio esterį (1:6). Saulėgrąžų butanolio esteris (1:2) 11,4 proc. didesnis už saulėgrąžų butanolio esterį (1:6). Saulėgrąžų aliejaus klampa yra mažesnė už rapsų aliejaus klampą, tačiau saulėgrąžų butanolio esterių klamos yra didesnės už rapsų butanolio esterių klampas. Saulėgrąžų butanolio esterio (1:2) klampa 32,2 proc. didesnė už rapsų butanolio esterio (1:2) klampą. Saulėgrąžų butanolio esterio (1:6) klampa beveik 50 proc. didesnė už rapsų butanolio esterio (1:6) klampą. Taigi, esterių klampa taip pat kaip ir tankis mažėja, kai alkoholio koncentracija didėja. Kadangi nepatenka į klasifikacijos intervalus, esteriai negali būti priskiriami prie aplinkai draugiškų biotepamųjų medžiagų.



**3 pav.** Aliejų ir esterių klampos, esant 100 °C temperatūrai, tyrimo rezultatai

Iš 3 paveikslu galima pastebėti, kad rapsų butanolio esterių klampa didėja didinant butanolio koncentraciją. Tačiau yra 61,6 proc. mažesnė už gryno rapsų aliejaus klampą. Taip pat pastebimas ir saulėgrąžų butanolio esterių klamos didėjimas, o nuo gryno aliejaus skiriasi 29,2 proc. Remiantis standarte ISO 15380 pateiktomis klamos ribomis, galima teigti, kad tik rapsų butanolio esteris, sudarytas iš rapsų aliejaus ir butanolio mišinio satykiu 1:2, nepatenka į ISO klamos klasių ribas.

Skirtingose temperatūrose nustatytos esterių kinematinės klamos yra reikalingos skaičiuojant klamos indeksą. ISO 15380 standarte nėra įtrauktas klamos indekso rodiklis, bet jis svarbus vertinant klamos priklausomybę nuo temperatūros svyravimų. Pasak Brazilijos nacionalinės naftos agentūros (APN), sintetinių esterių klamos indeksas viršija 120 [5].

**1 lentelė.** Aliejų ir esterių klamos indeksų skaičiavimo rezultatai

Rapsų butanolio esteris (1:2)	Rapsų butanolio esteris (1:6)	Saulėgrąžų butanolio esteris (1:2)	Saulėgrąžų butanolio esteris (1:6)	Rapsų aliejus	Saulėgrąžų aliejus
135,31	233,42	101,59	197,14	127,92	150,34

Iš 1 lentelės galima matyti, kad saulėgrąžų butanolio esteris (1:2) nesiekia minimalios klamos indekso ribos. Rapsų butanolio esterio (1:2) klamos indeksas 5,46 proc. didesnis už gryną rapsų aliejų, o saulėgrąžų butanolio esteris (1:2) – 32,43 proc. mažesnis už gryną saulėgrąžų aliejų. Aliejų butanolio esteriai (1:6) atitinka klamos indekso ribas.



## 2 lentelė. Aliejų ir esterių stingimo temperatūros tyrimų rezultatai

Rapsų butanolio esteris (1:2)	Rapsų butanolio esteris (1:6)	Saulėgrąžų butanolio esteris (1:2)	Saulėgrąžų butanolio esteris (1:6)	Rapsų aliejus	Saulėgrąžų aliejus
-6	-18	-9	-15	-12	-6

Stingimo temperatūra biotepamosioms medžiagoms nėra apibrėžta, tačiau siekiama, kad ji būtų kuo žemesnė. Iš 2 lentelės galima pastebėti, kad žemiausia temperatūra yra rapsų butanolio esterio (1:6) ir saulėgrąžų butanolio esterio (1:6) – (-18) °C ir (-15) °C. Šie esteriai yra tinkami naudoti tokiose sąlygose, kuriose yra žema temperatūra. Pagal tyrimo rezultatus galima numatyti, kokioje temperatūroje medžiagos gali būti eksploatuojamos. Esterių, kurių nėra pakankamai žema stingimo temperatūra, gali būti maišomi su funkciniais priedais, pavyzdžiui, stingimo temperatūros depresantais, kurie mažina šį rodiklį.

### Išvados

1. Įvertinus tankio ir klampos 40 °C temperatūroje tyrimo rezultatus nustatyta, kad didėjant alkoholio koncentracijai, mažėja parametrų reikšmės. Tačiau klampos 100 °C temperatūroje vertės didėja, kai yra didinama alkoholio koncentracija.
2. Nustatyta, kad saulėgrąžų butanolio esteris (1:2) nesiekia sintetinių esterių minimalios klampos indekso ribos – 120.
3. Tyrimo metu nustatyta, kad visų esterių tankiai viršija minimalią tankio reikšmę. Saulėgrąžų butanolio esterių klampa, esant 40 °C temperatūrai, atitinka ISO 15380 standarto VG 22 klasės klampos ribas. Tik rapsų butanolio esteris, sudarytas iš rapsų aliejaus ir butanolio mišinio santykiu 1:2, nepatenka į ISO klampos klasių ribas, kai klampa matuojama 100 °C temperatūroje.
4. Nustatyta, kad žemiausią stingimo temperatūrą turi aliejų esteriai, kurie pagaminti iš aliejaus ir butanolio 1:6 santykiu.

### Literatūra

1. A. Papadaki, K. V. Fernandes, A. Chatzifragkou, et al. Bioprocess development for biolubricant production using microbial oil derived via fermentation from confectionery industry wastes. *Bioresource Technology*, 267, 311–318 (2018).
2. N. Talib, R. M. Nasir, E. A. Rahim. Tribological behaviour of modified jatropha oil by mixing hexagonal boron nitride nanoparticles as a bio-based lubricant for machining processes. *Journal of Cleaner Production*, 147, 360–378 (2017).
3. M. Lapuerta, R. Ballesteros, J. Barba. Strategies to Introduce n-Butanol in Gasoline Blends. *Sustainability*, 9(589), 1–10 (2017).
4. Zion Market Research. Biolubricants Market By Base Oil Type (Vegetable Oil, Animal Oil, and Others), By Application (Two-Cycle Engine Oil, Greases, Hydraulic Fluids, Metalworking Fluids, Gear Oils, Chainsaw Oils, Mold Release Agents, and Others), and By End-User (Consumer Automobile, Industrial, and Commercial Transport): Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis and Forecast, 2017–2024. <https://www.globenewswire.com/news-release/2018/06/28/1530999/0/en/Global-Biolubricant-Market-Expected-to-Reach-USD-3-41-Billion-by-2024-Zion-Market-Research.html>.
5. C. P. do Valle, J. S. Rodrigues, L. M. U. D. Fehine, et. al. Chemical modification of Tilapia oil for biolubricant applications. Elsevier. *Journal of Cleaner Production*, 191, 158–166 (2018).

# ANTIMIKROBINIŲ KOMPONENTŲ IMOBILIZAVIMO EFEKTYVUMO DIDINIMO GALIMYBĖS HIDRATUOTŲ GELIŲ IŠ OBUOLIŲ IŠSPAUDŲ MATRICOJE

Jurgita Kuknauzaitė<sup>1</sup>, Gražina Juodeikienė<sup>1</sup>, Daiva Žadeikė<sup>1</sup>, Valdas Jakštas<sup>2</sup>, Jurga Bernatienė<sup>2</sup>, Mindaugas Marksa<sup>2</sup>, Liudas Ivanauskas<sup>2</sup>, Elena Bartkiene<sup>3</sup>, Vita Lele<sup>3</sup>, Pranas Viškelis<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Kauno Technologijos Universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Radvilėnų pl. 19, 50254, Kaunas  
[jurgita.kuknauzaite@ktu.edu](mailto:jurgita.kuknauzaite@ktu.edu)

<sup>2</sup> Lietuvos sveikatos mokslų universitetas, Farmacijos fakultetas, Sukilėlių pr. 13, LT-50166 Kaunas, Lietuva

<sup>3</sup> Lietuvos sveikatos mokslų universitetas, Veterinarijos fakultetas, Maisto saugos ir kokybės katedra, Tilžės g. 18, LT-47181, Kaunas, Lietuva

<sup>4</sup> Lietuvos agrarinių ir miškų mokslų centro filialas, Sodininkystės ir daržininkystės institutas, Kauno g. 30, LT-54333, Babtai, Lietuva

## Įvadas

Eteriniai aliejai yra kompleksiniai mažos molekulinės masės junginių mišiniai, kurie yra sintetinami augalų, kaip atsakas į žalingą aplinkos poveikį [1]. Eteriniai aliejai yra lipofilinės prigimties medžiagos, kurios pasižymi antimikrobinu bei antioksidaciniu aktyvumu ir yra plačiai naudojami maisto, farmacijos bei kosmetikos pramonėse [2,3]. Kadangi eteriniai aliejai yra lakūs, netirpūs vandenyje ir jautrūs aplinkos poveikiui (karščiui, šviesai bei deguonies poveikiui) yra aktuali jų biologinio aktyvumo išsaugojimo problema [4]. Vienas iš galimų sprendimų galėtų būti siejamas su naujų matricų jų imobilizavimui sukūrimu. Atkreiptinas dėmesys į antrinius pektininius medžiagomis turtingus vaisių perdirbimo produktus (pvz., obuolių išspaudas), kurie galėtų būti ne tik biologiškai aktyvių medžiagų rišikliai, bet ir praturtinti produktus fenoliniais junginiais [5]. Tokiu būdu, imobilizuojant eterinius aliejus į hidrogelines obuolių matricas būtų galima vystyti funkcinėmis savybėmis pasižyminčius produktus.

Hidrogelinės matricos yra tridimensinės struktūros, sudarytos iš hidrofilinių polimerinių molekulių. Hidrogeliai gali būti gaminami iš sintetinių polimerų arba natūraliai gamtoje randamų polimerų. Hidrogeliai gaminami iš sintetinių polimerų pasižymi tikslia chemine struktūra, tačiau jie žmogaus organizme gali sukelti uždegimus bei pasižymėti toksinėmis savybėmis, todėl kuriant nešiklių sistemas naudotini hidrogeliai iš natūralių polimerų kaip chitinas, pektinas ar alginatas, nes jie pasižymi suderinamumu su organizmu, yra netoksiški bei dėl fermentų poveikio jie efektyviai suhidrolizuojami. Kaip jau minėta anksčiau, obuolių išspaudose yra aptinkama pektininių medžiagų. Pektinas plačiai naudojamas, kaip gelinimo ir tirštinimo agentas [6]. Be to, pektinas, derinant jį su kitais polimerais, yra laikomas, kaip potencialus bioaktyvių komponentų nešiklis, dėl savo savybės išlikti skrandžio ir žarnyno aplinkoje [7]. Obuolių išspaudos hidrogelinių matricų kūrimui yra patrauklios tuo, jog be pektininių medžiagų dar yra ir kitų maistinių skaidulų, kurios sulėtina gliukozės absorbciją žarnyne, mažina cholesterolio ir mažo tankio lipidų koncentraciją bei gerina žarnyno veiklą [8]. Taip pat obuoliuose gausu fenolinių junginių, kurie pasižymi stipriu antioksidaciniu aktyvumu, kaip kvercetas, epikatechinas ir katechinas, kurie mažina mažo tankio lipoproteinų oksidaciją. Fenoliniais junginiais turtingų produktų vartojimas yra susijęs su vežinių susirgimų, kraujagyslių bei širdies ligų prevencija bei Alzheimerio prevencija [9,10].

Darbo tikslas – įvertinti antrinių obuolių perdirbimo produktų (išspaudų) panaudojimo galimybes sumažinto kaloringumo hidratuotų gelių ruošimui ir išbandyti juos eterinių aliejų imobilizavimui

## Tyrimo objektas ir metodika

Hidratuotų gelių ruošimui buvo naudotos liofilizuotos „Ligol“ obuolių išspaudos, gautos iš LAMMC Sodininkystės ir daržininkystės instituto, kombinacijose įvairiais saldikliais: sorbitoliu, maltitoliu, eritrioliu

(„Mondelez“), struktūros stabilizavimui naudota želatina („Dr. Otker“). Eterinius aliejus „Eunutritech“ pateikė LSMU FF. Kontrolei mėginiai buvo ruošti iš gliukozės sirupo („Mondelez“) ir cukraus („Panevežio cukrus“).

Hidratuoti geliai buvo gaminti laboratorinėmis sąlygomis tokiais etapais: (i) stabilizatoriaus brinkinimas ir ištirpinimas (kaitinant); (ii) saldiklio tirpinimas; (iii) mišinio iš liofilizuotų obuolių išspaudų, saldiklio, citrinų rūgšties, išbrinkinto stabilizatoriaus bei vandens ruošimas (kaitinant). Gauta masė išpilstyta į *Petri* lėkštes ir palikta gelio susidarymui: 1 val. patalpos temperatūroje ir 24 val. šaldytuve. Eterinių aliejų imobilizavimui atrinkti mėginiai, kurie buvo priimtinausi pagal tekstūros ir struktūros savybes; papildomai išbandytos tiek nesluoksniuotos, tiek ir sluoksniuotos gelių struktūros.

**Aukšto efektyvumo skysčių chromatografijos metodu (HPLC).** Liofilizuotose obuolių išspaudose ir pagamintuose geluose su eteriniais aliejais buvo vertinti kiekybiškai ir kokybiškai esantys fenoliniai junginiai ir eteriniai aliejai HPLC metodu (LSMU FF). Tyrimui buvo naudota 0,04 g tiriamos medžiagos ir 10 ml tirpiklio. Fenolinių junginių chromatografinis atskyrimas buvo atliktas naudojant ACE C18 kolonėlę (250 mm x 4,6 mm, 5,0 μm; Pensilvanija, JAV). Eliuavimas buvo atliktas 1 ml / min srauto greičiu. Judančiosios fazės binarinė tirpiklių sistema susideda iš tirpiklio A (0,1% acto rūgšties vandenyje) ir tirpiklio B (acetonitrilo). Po ultragarsinio degazavimo visi tirpikliai filtruojami per 0,23 μm membraninį filtrą. Taikyta linijinė gradiento programa: 0–8 min, 5–15% B; 8–30 min., 15–20% B; 30–48 min., 20–40% B; 48–58 min., 40–50% B; 58–65 min., 50%; 65–66 min., 50–95% B. Kolonėlės temperatūra buvo pastovi 25 °C. Mėginio tirpalo injekcijos tūris buvo 20 μL.

**Bendro fenolinių junginių kiekio nustatymas** Tyrimams atlikti paruošiamas darbinis reagentas: 7% natrio karbonato tirpalas paruošiamas 17,5 g medžiagos tirpinant 250 ml distiliuoto vandens. Analizei imamas 1 ml augalinės žaliavos ekstrakto, kuris sumaišomas su 1 ml Folin-Ciocalteu reagento, 9 ml distiliuoto vandens ir po 5 min. įpilama 10 ml 7% natrio karbonato tirpalas ir praskiedžiama iki 25 ml. Gautas mišinys gerai sumaišomas ir paliekamas 90 min. kambario temperatūroje, tamsoje. Po inkubacinio laikotarpio spektrofotometru matuojama tirpalo absorbcija 750 nm šviesos bangos ilgyje. Gauti duomenys vertinami pagal galo rūgšties kalibracinio grafiko tiesinės regresijos lygtį  $y = 0,9068x + 0,0617$ ;  $R^2 = 0,996$ ;

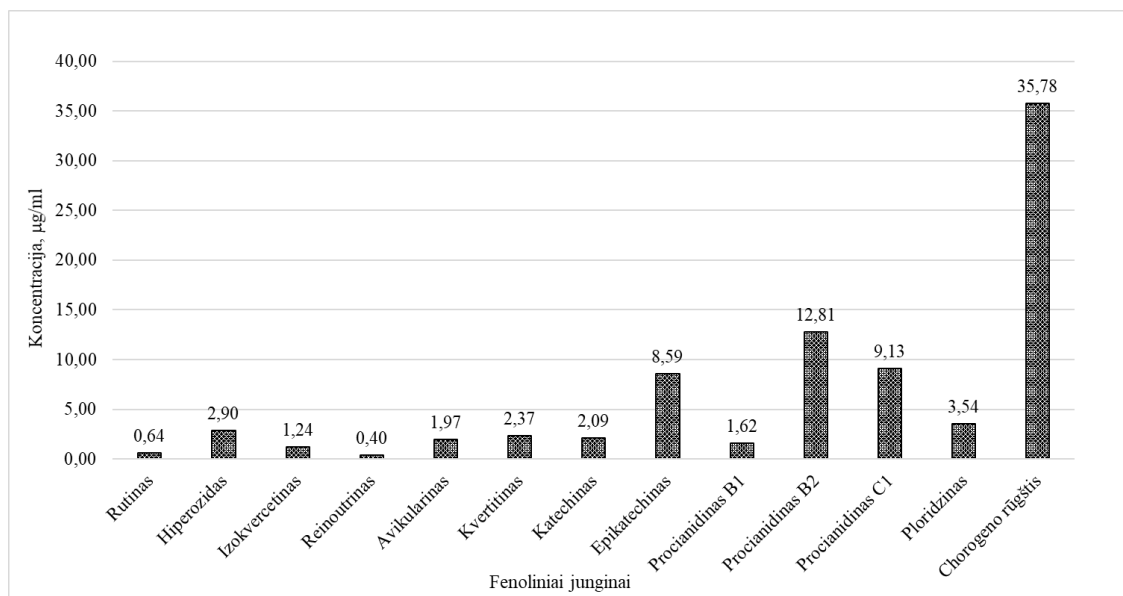
**Hidratuotų gelių tekstūros ir struktūros analizė** Pagaminti geliai buvo analizuojami tekstūros analizatoriumi „TAXT plus Texture Analyser“. Analizei buvo naudota po 100 g gelių ruošų su sorbitolio arba gliukozės sirupais ir po 110 g gelių ruošų su sacharozė, maltitoliu ir eritrioliu. Matavimo kūnas 20 mm skersmens aliuminis cilindras, matavimo greitis 1 mm/s. Kai matavimo cilindras pasiekia mėginio paviršių matavimo geometrijoje sminga 5 mm. Pagaminti geliai buvo analizuojami iškart po ataušinimo (1 val.) ir po 24 val.

Hidratuotų gelių struktūra buvo analizuota optiniu mikroskopu Nikon LSMU FF.

**Atpalaidavimo testas statiniame virškinimo modelyje *in vitro*.** Atpalaidavimo testas buvo atliktas remiantis literatūroje nurodytais metodais [11,12] su nedideliais pakeitimais. 1,27 g pagaminto gelio buvo veikiami imitacinėmis skrandžio sultimis pH 2 37 °C temperatūroje skirtingais laiko intervalais 5, 30, 60, 120 min. Imitacinėje žarnyno terpėje pH 7,5 mėginiai buvo laikomi 37 °C temperatūroje 60, 90, 120 min. *In vitro* atpalaidavimo tyrimo buvo atliekamas bendras fenolinių junginių kiekio nustatymas.

## Rezultatai ir jų aptarimas

**Fenolinių junginių obuolių išspaudose vertinimas aukšto efektyvumo skysčių chromatografijos metodu (HPLC).** Atlikus HPLC analizę ( žr. 1 pav.), daugiausiai liofilizuotose obuolių išspaudose nustatyta chlorogeno rūgšties – 35,78 μg/ml. Taip pat juose aptikti didesni kiekiai procianidino B2 – 12,81 μg/ml, procianidino C1 – 9,13 μg/ml ir epikatechino – 8,59 μg/ml. Bendras fenolinių junginių kiekis obuolių išspaudose sudaro 2,077 mg/ 1g s.m.



1 pav. Fenoliniai junginiai (nustatyti HPLC metodu) liofilizuotose „Ligol“ obuolių išspaudose

**Hidratuotų gelių tekstūros analizės** rezultatai (žr. 3 ir 4 lenteles) leidžia teigti, jog tvirčiausi geliai tiek pradinio momentu (po 1 h ataušinimo), tiek po 24 h laikymo buvo gauti, kai jų ruošimui buvo naudotas eritrolis. Mažiausiu tvirtumu pasižymėjo mėginiai, kurie buvo ruošti su gliukozės sirupu. Sprendžiant iš konsistencijos parametro verčių, tvirčiausi buvo geliai, ruošti su eritroliu, o mažiausiu tvirtumu pasižymėjo geliai - su gliukozės sirupu. Vertinant gelių lipnumą pradinio momentu, didžiausiu lipnumu pasižymėjo mėginiai su eritroliu, o mažiausias lipnumas buvo būdingas geliams su gliukozės sirupu. Geliai su sorbitoliu, maltitoliu ir eritroliu reikšmingai nesiskyrė tarpusavyje (pradinio momentu) pagal lipnumo parametro vertes. Po 24 h laikymo didžiausiu lipnumu pasižymėjo geliai, ruošti su cukrumi ir maltitoliu. Šiek tiek mažesniu lipnumu, lyginant su kontrole (cukrumi), pasižymėjo geliai su sorbitoliu, eritroliu ir gliukozės sirupu. Pradinio momentu didžiausia klampa fiksuota gelių su gliukozės sirupu ir maltitoliu, o mažiausiai klampa buvo gelių, ruošų su sorbitolio sirupu. Po 24 h didžiausia klampa buvo gelių su gliukozės sirupu, o mažiausiu klampumu pasižymėjo geliai su eritroliu.

3 lentelė. Gelių tekstūros analizės tyrimo rezultatai pradinio momentu (po 1 h ataušinimo patalpos temperatūroje)

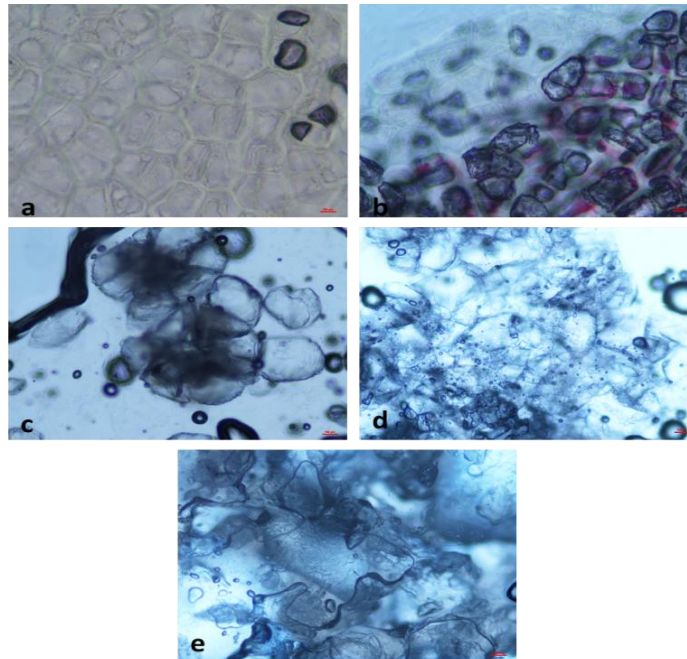
Mėginiai	Tvirtumas, g	Konsistencija, g	Kohezija, g	Klampa, g
Gelis su gliukoze	1,19	2,83	-0,52	-1
Gelis su sorbitoliu	2,78	7,58	-0,60	-0,37
Gelis su cukrumi	2,09	4,91	-0,63	-0,9
Gelis su eritroliu	8,98	30,68	-0,77	-0,44
Gelis su maltitoliu	2,57	7,26	-0,62	-1,07

4 lentelė. Gelių tekstūros analizės tyrimo rezultatai po 24 h

Mėginiai	Tvirtumas, g	Konsistencija, g	Kohezija, g	Klampa, g
Gelis su gliukoze	5,1	11,77	-0,58	-2,1
Gelis su sorbitoliu	11,2	26,8	-0,59	-0,76
Gelis su cukrumi	13,89	28,51	-0,71	-1,36
Gelis su eritroliu	38,63	126,9	-0,61	-0,38
Gelis su maltitoliu	8,58	22,01	-0,70	-0,89

Tokiu būdu tirtų hidrogelių tekstūrai reikšmingą įtaką turi saldikliai ir jų kompozicijos. Iš jų efektyviausiai konsistenciją ir klampumą gerina sorbitolis. Tuo tarpu eritrolis ir maltitolis kietina gelių tekstūrą, tačiau šis poveikis naudojant eritrolį pasireiškia didesniu laipsniu.

**Hidratuotų gelių struktūra** buvo vertinama mikroskopuojant (žr. 2 pav.).



**2 pav.** Gelių struktūros mikroskopiniai vaizdai: a) gelis su sorbitolio sirupu, 40 x priartinimas, b) gelis su gliukozės sirupu, 40 x priartinimas, c) gelis su maltitoliu, 10 x priartinimas, d) gelis su sacharoze, 10 x priartinimas, e) gelis su eritroliu, 4 x priartinimas

Tirti geliai su eritroliu (žr. 2 e pav.) ir maltitoliu (žr. 2 c pav.) bei kontrolinis mėginys su cukrumi (žr. 2 d pav.) buvo linkę labiausiai kristalizuotis nei mėginiai, ruošti su sorbitoliu arba gliukozės sirupu (žr. 2 a,b pav.). Gelių su sorbitolio sirupu struktūroje buvo stebima mažiau kristalų nei mėginiuose, ruoštuose su eritroliu ar maltitoliu bei kontrolėje.

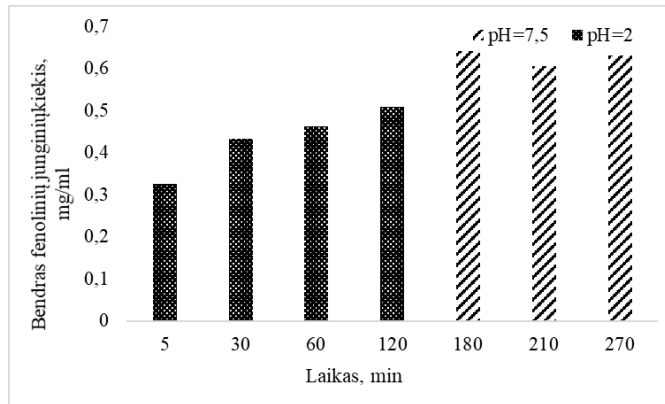
**Eterinių aliejų imobilizavimo geliuose efektyvumas** buvo vertintas pagal jų sudėtyje esančių pagrindinių biologiškai aktyvių komponentų koncentracijas, tirtas HPLC metodu (žr. 3 lentelę).

**3 lentelė.** Eterinio aliejaus „Enuetrich“ komponentų sudėtys geliuose po gamybos

Eterinio aliejaus komponentas	Kiekis sluoksnuiotos struktūros gelyje, mg	Kiekis nesluoksnuiotos struktūros gelyje, mg
Mentolis	50,7	3,9
Karvakrolis	1,2	0,1
Timolis	122,4	10,5
Suma	174,3	14,5

Nustatyta, kad eterinių aliejų imobilizavimo efektyvumas priklausė nuo gelių struktūrinių savitumų. Daugiausiai biologiškai aktyvių komponentų (timolio, mentolio ir karvakolio) išliko gelių sluoksniuotose struktūrose nei nesluoksniuotose, leidžiant tuo padidinti imobilizavimo efektyvumą vidutiniškai 12 kartų.

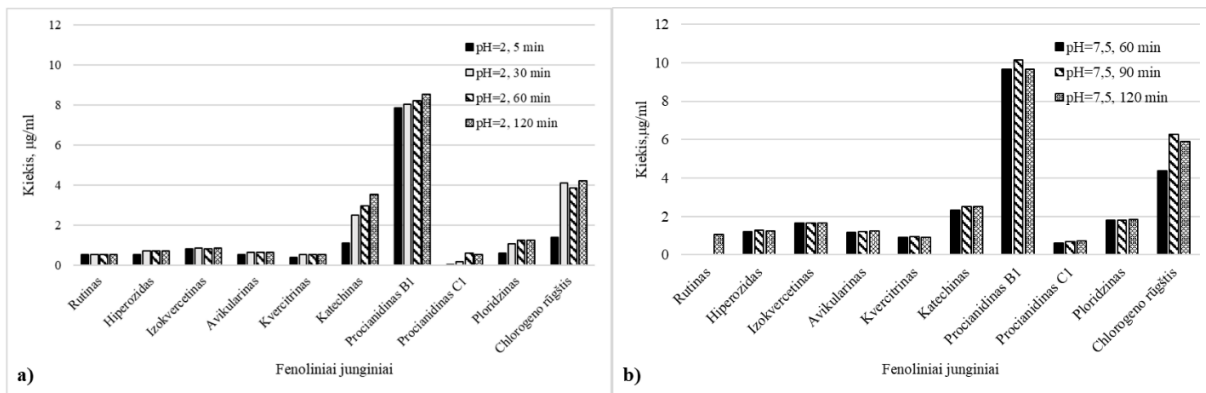
**Fenolinių junginių iš gelių atpalaidavimo *in vitro* modelyje** vertinimas buvo atliekamas esant pH 2 ir pH 7,5 skirtingais laiko intervalais 5, 30, 60, 120 min. ir 180, 210, 270 min. atitinkamai. Bendro fenolinių junginių kiekio tyrimų rezultatai pateikti 3 pav.



3 pav. Bendro fenolinių junginių kiekio pokyčiai iš gelių *in vitro* modelyje

Stebima tendencija, jog fenoliniai junginiai intensyviau atsipalaiduoja iš tirtų gelių matricių esant pH 2 nei pH 7,5 ir ši tendencija stebima visais laiko tarpniais. Tuo tarpu esant pH 7,5 didžiausias fenolinių junginių kiekis nustatytas po 180 min. ir jų pokyčiai tolesnio išlaikymo metu (210 min. ir 270 min.) kito nevienareikšmiai.

Papildomai analizuotas atskirų fenolinių junginių atsipalaidavimas *in vitro* virškinamumo modelyje. Fenolinių junginių kokybinė ir kiekybinė sudėtis tirta HPLC metodu, esant skirtingiems pH 2 (žr. 4 a pav.) ir pH 7,5 – (žr. 4 b pav.).



4 pav. Fenolinių junginių kokybiniai ir kiekybiniai pokyčiai iš gelių *in vitro* modelyje a) esant pH 2, b) esant pH 7,5

Vertinant pagal kokybinę fenolinių junginių sudėtį, daugiausiai atsipalaiduoja tokie fenoliniai komponentai, kaip procianidinas B1, katechinas ir chlorogeno rūgštis, ir jų sudėtis nepriklauso nuo pH. Lyginant pagal kiekybinę sudėtį skirtingose terpėse aptikti šiuos komponentus, reikšmingas didesnis atsipalaidavimas (vidutiniškai 1,2 karto) fiksuotas esant pH 7,5 nei pH 2.

## Išvados

1. Obuolių išspaudose, naudotuose hidratuotų gelių gamybai, daugiausiai aptikta chlorogeno rūgštis, procianidino B1 ir procianidino C1.

2. Tirtų hidrogelių tekstūrai ir struktūrai reikšmingą įtaką turėjo saldikliai ir jų kiekiai: efektyviausiai konsistenciją ir klampumą gerino sorbitolis, kai eritrolis ir maltitolis kietino gelių tekstūrą ir šis poveikis naudojant eritrolį pasireiškia didesniu laipsniu.
3. Daugiausiai biologiškai aktyvių komponentų (timolio, mentolio ir karvakrolio) išliko gelių sluoksniuotose struktūrose nei nesluoksniuotose, leidžiant tuo padidinti vidutiniškai 12 kartų biologiškai aktyvių medžiagų imobilizavimo efektyvumą.
4. Fenoliniai junginiai intensyviau atsipalaiduoja iš tirtų gelių matricų esant pH 2 nei pH 7,5. Daugiausiai atsipalaiduoja tokie fenoliniai komponentai kaip procianidinas B1, katechinas ir chlorogeno rūgštis ir reikšmingai didesnis atsipalaidavimas vidutiniškai 1,2 karto fiksuotas esant pH 7,5 nei pH 2.

## Literatūra

1. IRLAN, A. et al. Antibacterial Activity of Essential Oils and Their Isolated Constituents against Cariogenic Bacteria: A Systematic Review. *Molecules*. 2015, 20, 7329-7358. ISSN 1420-3049.
2. KHORSHIDIAN, N. et al. Potential application of essential oils as antimicrobial preservatives in cheese. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* [interaktyvus]. 2018, 45, 62-72 [žiūrėta 2019-04-16]. Prieiga per doi: 10.1016/j.ifset.2017.09.020.
3. SHANKAR, J. et al. A status review on the medicinal properties of essential oils. *Industrial Crops and Products* [interaktyvus]. 2014, 62, 250-264 [žiūrėta 2019-04-15]. Prieiga per doi: 10.1016/j.indcrop.2014.05.055
4. HAMMOUD, Z. et al. New findings on the incorporation of essential oil components into liposomes composed of lipoid S100 and cholesterol. *International Journal of Pharmaceutics* [interaktyvus]. 2019, 561, 161-170 [žiūrėta 2019-04-15]. Prieiga per doi: 10.1016/j.ijpharm.2019.02.022.
5. SHIEBER, A. et al. A new process for the combined recovery of pectin and phenolic compounds from apple pomace. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* [interaktyvus]. 2003, 4, 99-107 [žiūrėta 2019-04-15]. Prieiga per doi: 10.1016/S1466-8564(02)00087-5.
6. LIU, L.S. et al. Hydrogels from Biopolymer Hybrid for Biomedical, Food, and Functional Food Applications. *Polymers*. 2012, 4, 997-1011. ISSN 2073-4360.
7. DE VOS, P., M. M. FAAS, M. SPACOJEVIC, J. SIKKEMA. Encapsulation for preservation of functionality and targeted delivery of bioactive food components. *International Dairy Journal* [interaktyvus]. 2010, 20, 292-302 [žiūrėta 2018 – 11 – 27]. Prieiga per doi: 0.1016/j.idairyj.2009.11.008
8. KOSMALA, M. Chemical Composition of Natural and Polyphenol-free Apple Pomace and the Effect of This Dietary Ingredient on Intestinal Fermentation and Serum Lipid Parameters in Rats. *JOURNAL OF AGRICULTURE AND CHEMISTRY* [interaktyvus]. 2011, 59, 9177-9185 [žiūrėta 2019-04-16]. Prieiga per doi: 10.1021/jf201950y.
9. BOYER, J. LIU, R.H. Apple phytochemicals and their health benefits. *Nutrition Journal* [interaktyvus]. 2004, 1-15 [žiūrėta 2019-04-16]. Prieiga per doi: 10.1186/1475-2891-3-5.
10. FRANCINI, A. SEBASTIANI, L. Phenolic Compounds in Apple (*Malus x domestica* Borkh): Compounds Characterization and Stability during Postharvest and after Processing. *Antioxidants* [interaktyvus]. 2013, 2, 181-193 [žiūrėta 2019-04-16]. doi: 10.3390/antiox2030181
11. CHAVARIZI, M. et al. Mikroencapsulation of a probiotic and prebiotic in alginate-chitosan capsules improves survival in simulated gastro-intestinal conditions. *International Journal of Microbiology* [interaktyvus]. 2010, 142, 185-189 [žiūrėta 2019-02-25]. Prieiga per doi: 10.1016/j.ijfoodmicro.2010.06.022
12. PLOVIC, N. et al. Acid-formed pectin gel delays major incomplete kiwi fruit allergen Act c 1 proteolysis in *in vitro* gastrointestinal digestion. *Journal of the Science of Food and Agriculture* [interaktyvus]. 2009, 89, 8-14 [žiūrėta 2019-02-25]. Prieiga per doi: 10.1002/jsfa.3404.

Mokslinis tyrimas finansuotas/finansuojamas Europos regioninės plėtros fondo lėšomis pagal priemonės Nr. 01.2.2-LMT-K-718 veiklą „Aukšto lygio tyrėjų grupių vykdomi moksliniai tyrimai“

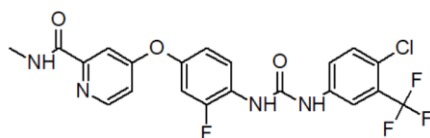
# CONTINUOUS FLOW IN SITU PHOSGENATION REACTOR

*Augustinas Kulbickas, Vytas Martynaitis*

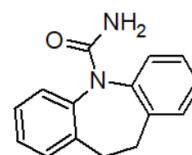
*Kaunas University of Technology, Radvilėnų pl.19, LT-50270 Kaunas, Lithuania  
AugustinasKulbickas@gmail.com*

## Introduction

Phosgene gases are extremely toxic to living organisms and is not well recognized due to its smell of freshly mowed grass or green corn [1], however they are crucial for synthetic R&D chemistry. Moreover phosgene's odor threshold is 0.4 ppm, which is very low. Phosgene is widely used to produce urea derivatives which are often used in medicine as drugs. Regorafenib Fig.1 is a kinase inhibitor, and it is proved as an anticancer drug which is synthesized using phosgene [2].



**Fig. 1.** Regorafenib

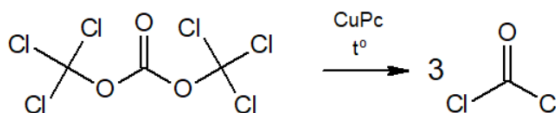


**Fig.2.** Carbamazepine

Carbamazepine Fig. 2, sold under the trade name Tegretol is anticonvulsion drug, which is used to treat patients that are suffering from epilepsy, neuropathic pain, schizophrenia. This drug is also synthesized using phosgene [3]. The aim of this work is a safer alternative for phosgenation reaction application in organic synthesis by developing closed continuous flow reactor.

## Materials and Methods

Continuous flow reactor was developed by readily available HPLC parts, such as piston pumps, 1/16 tubings, 4.5mm × 250mm column with PID heater and controller. Triphosgene was converted to phosgene, catalytically using cooper phthalocyanine, which aids to reduce the triphosgene decomposition temperature Fig.3.



**Fig.3.** Phosgene synthesis scheme

First pump is used to transfer solution, containing 1 molar triphosgene dissolved in inert organic solvent through heated column containing catalyst. The column acts as a phosgene generator, meanwhile, the converted phosgene solution is then cooled and transferred into the mixer (reactor). The second HPLC pump transferring nucleophile with base (1 molar), such as pyridine (0.2 molar) solution is connected to the reactor. Depending on reaction conditions (temperature and time) the resulting mixture is transferred to the collection flask Fig.4. Initially for phosgene generation different solvents were tested in order to determine the optimal triphosgene conversion, where toluene showed most optimal results. By monitoring triphosgene cleavage with TLC staining method (*p*-dimethylaminobenzaldehyde/diphenylamine), ideal flow rate and temperature for full conversion was achieved at 120 °C and 1 mL/min. Reaction monitoring and purity of synthesized compounds were determined by means of LC – MS, GC – MS, FT - IR, TLC, <sup>1</sup>H / <sup>13</sup>C NMR.

## Results and discussion

In continuing the ongoing research generated phosgene was applied for phosgenation reactions.

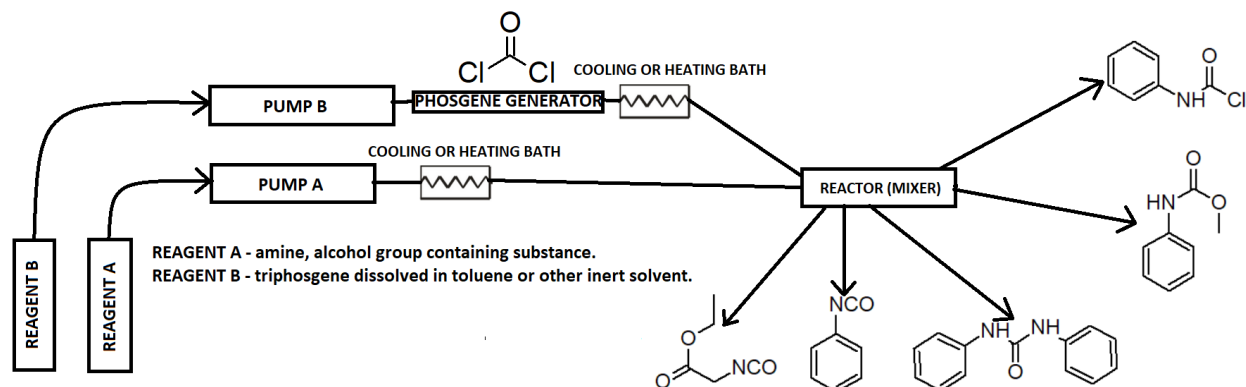


Fig. 4. Phosgenation reactor scheme.

Using different compounds containing amino or hydroxy groups different isocyanates, carbamates were synthesized. First attempts showed only 10% yield. However optimizing flow rates and temperatures the yield of isocyanates, ureas, carbamates substantially increased up to 90% according to LC - MS. Furthermore if the nucleophile is used in excess and reaction is carried out in elevated temperatures - high quantities of urea and carbamates are formed. Otherwise if electrophile excess is used in low temperatures - high quantities of isocyanates, carbamoylchlorides are obtained. Synthesized products were purified by distillation under reduced pressure, the spectral data is in agreement with published literature results. Currently chloroformate and various alcohols based heterocycle synthesis (Fig.5.) is under development. Particularly for isocyanates FT – IR compared to NMR is much more informative showing strong absorption band at  $2240\text{--}2270\text{cm}^{-1}$ , where  $^{13}\text{C}$  NMR shows only weak signal at 129 ppm.

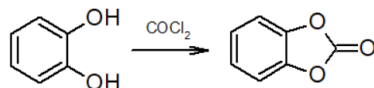


Fig. 5. Catechol cyclization using phosgene.

## Conclusions

We have developed the phosgene generator capable of performing phosgenation reactions safer by eliminating phosgene exposure and consuming it *in situ*, thus making it broader applicable in R&D laboratories, where previously such approaches were too hazardous. Furthermore, our developed continuous flow *in situ* phosgenation reactor allows to synthesize important intermediates, such as aromatic and aliphatic carbamoylchlorides, isocyanates, carbamates, *asymmetric ureas*. Our ongoing research focuses on expanding the phosgenation reactions to the broader range of organic compounds including amino acids, heterocycles, etc.

## References

1. Borak J.; Diller W. F. (2001). "Phosgene exposure: mechanisms of injury and treatment strategies". *Journal of Occupational and Environmental Medicine*. **43** (2): 110–119.
2. Kim, J; Ulu, A; Wan, D; Yang, J; Hammock, B. D.; Weiss, R. H. (2016). "[Addition of DHA Synergistically Enhances the Efficacy of Regorafenib for Kidney Cancer Therapy](#)". *Molecular Cancer Therapeutics*. **15** (5): 890–898.
3. Dailey, JW; Reith, ME; Steidley, KR; Milbrandt, JC; Jobe, PC (1998). "Carbamazepine-induced release of serotonin from rat hippocampus *in vitro*". *Epilepsia*. **39** (10): 1054–1063.

# CHLOROFILO A POVEIKIO TYRIMAS IMOBILIZUOTIEMS FOSFOLIPIDINIAMS DVISLUOKSNIAMS

Viktorija Liustrovaitė<sup>1</sup>, Aušra Valiūnienė<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Chemijos institutas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Naugarduko g. 24, LT-03225, Vilnius

[viktorijaliustrovaite@chf.stud.vu.lt](mailto:viktorijaliustrovaite@chf.stud.vu.lt)

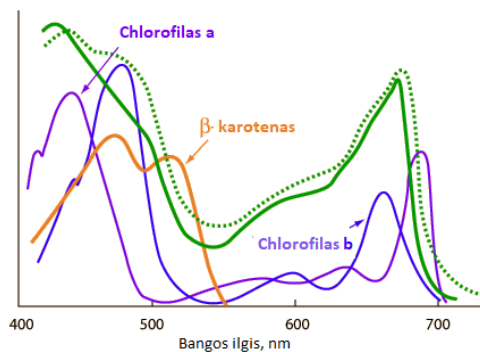
## Įvadas

Plazminės ląstelės membranos susiformavimas laikomas vienu svarbiausiu evoliucijos procesų ir pagrindu toliau vystytis gyvybei. Membrana užtikrina erdvėskyrą tarp ląstelės išorinės ir vidinės terpės, o jos sudėtis ir struktūra lemia ląstelės formą ir atlieka apsauginę funkciją. Plazminė membrana yra įvairių membraninių ląstelės komponentų lokalizacijos vieta – čia įsiterpę fotosintetinančių ląstelių pigmentai, kurie yra atsakingi už šviesos surinkimą ir pavertimą energija. Plazminių membranų tyrimas yra itin sudėtingas procesas, todėl ilgainiui buvo sukurti įvairūs ląstelių membranų modeliujantys dariniai – dirbtiniai fosfolipidiniai membranos modeliai, kurie suteikia galimybę tirti jas žymiai paprastesniame lygyje. Pakankamai nauja tyrimų sritis yra tokių imobilizuotų membranų modifikavimas, įterpiant į jas įvairius lipidinius komponentus, bandoma sukurti į augalo lapą panašesnes membranas naujų biojutiklių kūrimui.

Darbo tikslas – ištirti chlorofilo a poveikį imobilizuotiems fosfolipidiniams dvisluoksniams, elektrocheminio impedanso spektroskopijos ir fluorescencijos mikroskopijos metodais.

## Tyrimo objektas ir metodika

Fotosintetinančių ląstelių pigmentai (chlorofilas a ir chlorofilas b, kurių sugerties spektrai parodyti 1 pav.) gali sugerti įvairias regimosios šviesos bangas. Chlorofilas a ir chlorofilas b sugeria mėlyną violetinę ir raudoną šviesą. Kiti augalų pigmentai, tokie kaip geltonos ar oranžinės spalvos kartenoidai, sugeria violetinės, mėlynos ir žalios spektro dalies šviesą.

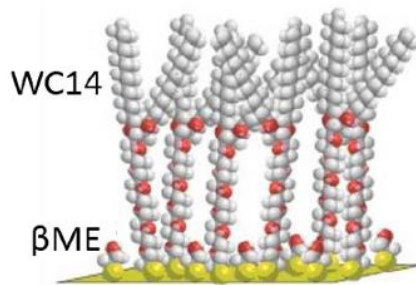


**1 pav.** Chlorofilo a ir chlorofilo b sugerties spektras (žalia linija) regimojoje šviesoje ir fotocheminis efektyvumas (žalia punktyrine linija) [1]

Chlorofilo sugerties spektro smailės rodo tuos bangos ilgius, kurie naudojami apskaičiuoti fotosintezės metu išsiskyrusį deguonį, pagal kurio kiekį galima nustatyti fotosintezės intensyvumą bet kokio bangos ilgio šviesoje. Todėl galima teigti, kad chlorofilų sugerta šviesa turi tiesioginį ryšį su fotosinteze [1].

Lipidinių membranų, prijungtų prie kieto paviršiaus modelinė sistema (angl. tethered bilayer lipid membrane, tBLM) susideda iš dviejų pagrindinių žingsnių: savitvarkio monosluoksnio (angl. self-assembled monolayer, SAM) suformavimas ant auksu padengtos stiklo plokštelės ir fosfolipidinio dvisluoksnio susiformavimas ant inkarinių SAM molekulių [2].

SAM tirpalai ruošiami iš inkarinės molekulės WC14 (20-tetradeciloksio-3,6,9,12,15,18,22-heptaoksaheksatrikontano-1-tiolas) ir skiediklio  $\beta$ -merkaptoetanolio etanolinių tirpalų (2 pav.), sumaišytų moliniu santykiu: 35:65%, kur bendra tiolių koncentracija lygi 1 mM.



**2 pav.** WC14 - ilgagrandis tiolinis inkarinis junginys SAM formavimui. Su juo naudojamas skiediklis  $\beta$ -merkaptoetanolis ( $\beta$ ME) [2]

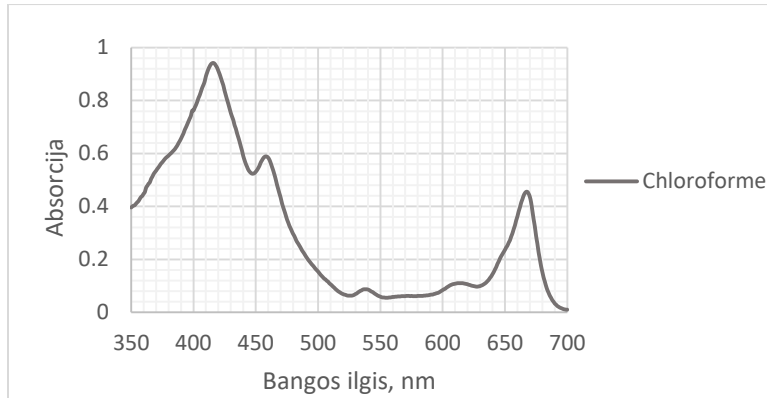
Vezikulės ruošiamos iš dviejų rūšių fosfolipidų: DOPC, Chol ištirpintų chloroforme, ir iš chlorofilo. Paruošiamos kelių rūšių 10 mM koncentracijos fosfolipidų sudėtys: DOPC:Chol, kurių molinis santykis lygus 60:40, DOPC:Chol:Clf – 50:40:10.

Imobilizuotų membranų formavimo elektrocheminiai tyrimai buvo atliekami elektrocheminio impedanso spektroskopijos metodu (EIS). Remiantis EIS, skirtingi elektrocheminiai procesai yra atskiriami dėlto, jog kondensatoriai turi nuo dažnio priklausomą savybę būti įkrauti arba iškrauti – ši savybė vadinama elektrine talpa. Skirtingos talpos, esančios sistemoje, duos atsaką prie skirtingų dažnio reikšmių, kas leis laikinai atskirti elektrocheminius procesus EIS eksperimentuose remiantis jų elektrine talpa [3,4].

Suformuotos ir modifikuotos prijungtos dirbtinės membranos vizualizuojamos fluorescenciniu mikroskopu. Ši mikroskopijos rūšis plačiai panaudojama fosfolipidinių membranų tyrime. Juo galima įvertinti membranų struktūrą, sekti pokyčius realiu laiku. Tiesa, membranas formuojantys komponentai nepasižymi fluorescencinėmis savybėmis, todėl panaudojama sensibilizuotoji fluorescencija, kuomet šie komponentai surišami su specialiais dažais, pasižyminčiais fluorescencijos efektu [5].

### Rezultatai ir jų aptarimas

Pirmiausia, spektrofotometrijos metodu, yra įvertinami paruošto chlorofilo a absorbcijos spektrai (3 pav.). Lyginame chlorofilo a teorinius ir eksperimentinius bangos ilgius (1 lentelė). Matome, kad paklaida atsiranda 1-2nm, taip yra dėl spektrofotometro paklaidos. Tačiau paklaida prie mažesnių bangos ilgių yra didesnė.

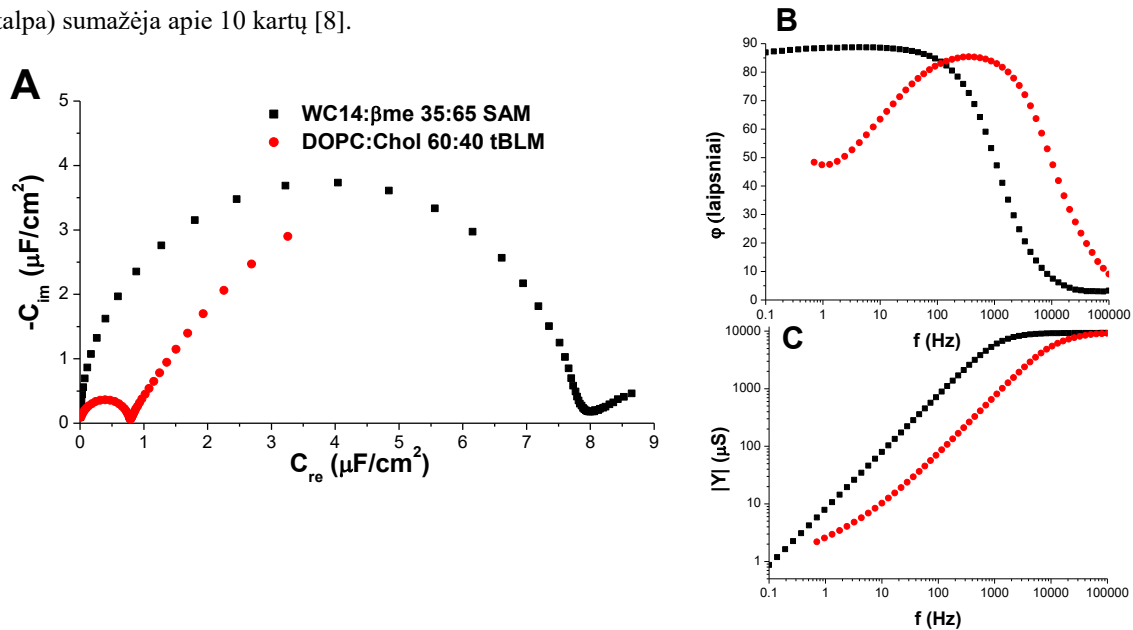


**3 pav.** Chlorofilo a absorbcijos kreivės chloroforme

**1 lentelė.** Chlorofilo a eksperimentinių ir teorinių bangos ilgių palyginimas.

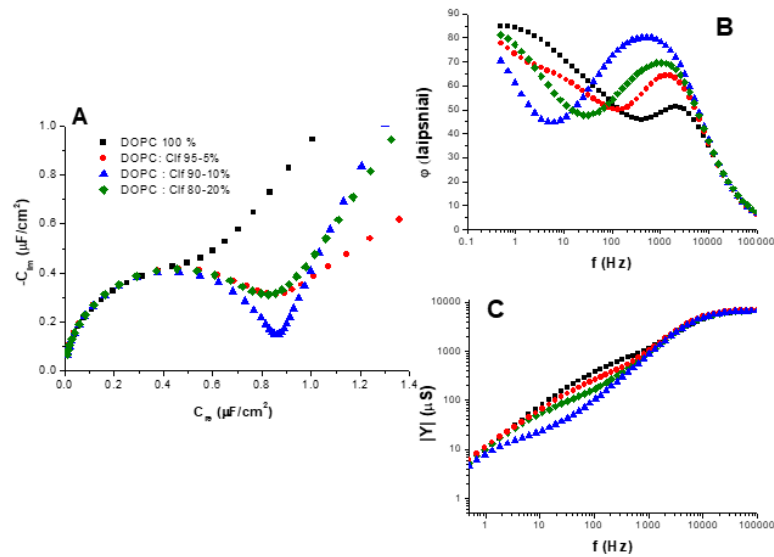
Eksperimentinis bangos ilgis, nm	Chloroforme		
	667	458	415
Teorinis bangos ilgis, nm [6,7]	665.6	431.5	415.5

Elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS) metodu yra įvertinamas savitvarkių monosluoksnių (SAM) ir membranų (tBLM) susiformavimas, kuris atvaizduojamas kompleksinėse talpos Cole-Cole koordinatėse bei Bode koordinatėse (4 pav.). Cole-Cole koordinatėse (A) vaizduojama reali ( $C_{re}$ ) ir menama ( $C_{im}$ ) sluoksnio talpa, o susidariusių pusapskritimių skersmuo yra proporcingas suformuoto sluoksnio elektrinei talpai. Matome, jog membranos susiformavimo metu, dėl 3-4 nm padidėjančio dielektrinio sluoksnio storio, minėtas skersmuo (sluoksnio talpa) sumažėja apie 10 kartų [8].



**4pav.** Tipiški savitvarkio monosluoksnio (juoda) ir vezikulių liejimo metodu gautos tBLM (raudona) EIS spektrai Cole-Cole (A) ir Bode (B, C) koordinatėse

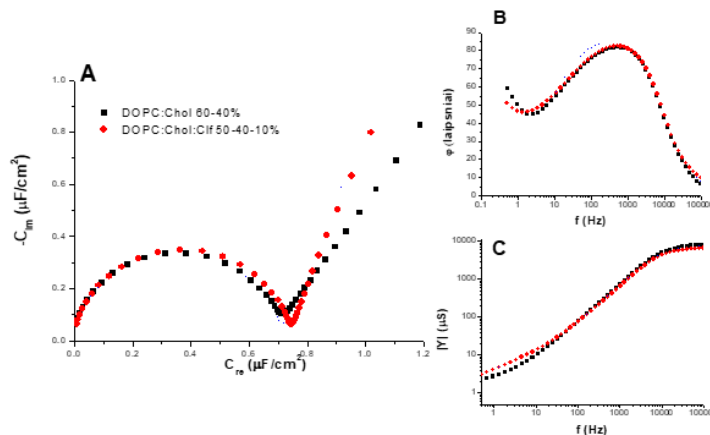
Formuojamos fosfolipidinės membranos (tBLM) dviejų komponentinių: DOPC:Cif 95 - 5 %, DOPC:Cif 90 - 10 %, DOPC:Cif 80 - 20 % ant WC14 SAM. Palyginimui naudojama DOPC 100% sudėtis (5 pav.)



**5 pav.** DOPC 100 % (juoda), DOPC-Clf 95-5 % (raudona), DOPC-Clf 90-10 % (mėlyna), DOPC-Clf 80-20 % (žalia) tBLM EIS spektrai Cole-Cole (A) ir Bode (B, C) koordinatėse

Matome, kad skiriasi tokių tBLM talpos (5 pav. A). Taip yra dėl to, kad DOPC neformuoja homogeniškos membranos, o pridėjus minimalų kiekį chlorofilo susiformuoja talpos pusapskritimis. Bode koordinatėse (5 pav. B) matome aiškius skirtumus, izoliacinės skirtingų tBLM savybės yra skirtingos dėl ne vienodos dalies chlorofilo. Pradinis defektiškumas taip pat skiriasi. Mažiausiai defektų suformuojame, kai chlorofilo naudojame 10%, todėl tolimesniuose tyrimuose naudosisime šią chlorofilo sudėtį.

Formuojamos fosfolipidinės membranos (tBLM) trijų komponentių: DOPC:Chol:Clf 50 – 40 – 10 %, ant WC14 SAM. Palyginimui naudojama DOPC:Chol 60 - 40 % sudėtis (6 pav.).

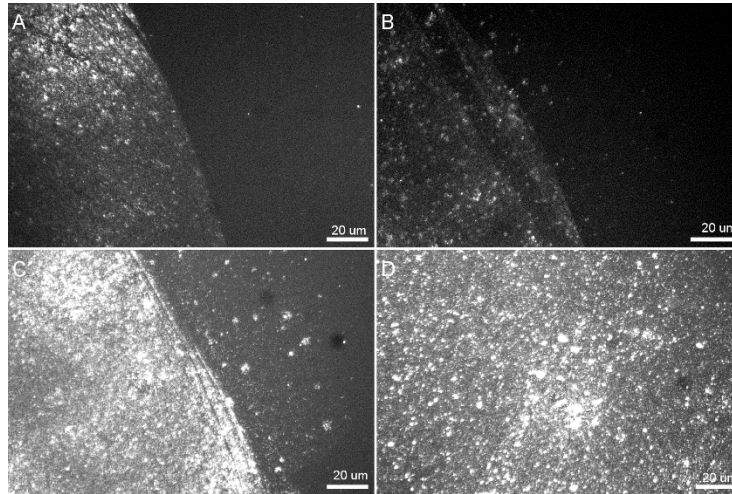


**6 pav.** DOPC: Chol 60-40 % (juoda), DOPC:Chol:Clf 50 – 40 - 10 % (raudona) tBLM EIS spektrai Cole-Cole (A) ir Bode (B,C) koordinatėse

Matome, kad tokių tBLM talpos skiriasi nežymiai (6 pav. A). Bode koordinatėse (6 pav. B) nematome jokių didelių skirtumų, izoliacinės skirtingų tBLM savybės yra labai panašios, pradinis defektiškumas taip pat panašus, nors DOPC kiekis skiriasi, dėl kurio gali destabilizuotis natūralūs tBLM defektai.

EIS metodu sėkmingai parodėme, jog galime formuoti membranas su chlorofilu a bei cholesteroliu, todėl fluorescencinės mikroskopijos tyrimams formavome tBLM iš DOPC:Chol moliniu santykiu 60-40%, DOPC:Chol:Clf

50-40-10%, kuriose 0,5 % viso cholesterolio sudarė Cy5 pažymėtas cholesterolis. Tokiu būdu buvo galima gauti pradinį tBLM vaizdą (7 pav). Ryškūs paveiksle matomi taškai – stiklo ar aukso paviršiaus defektai ar dulkės. Nepaisant to, aiškiai matome tBLM struktūras ir sudėties skirtumus. Visame plote atsiranda daugiau fluorescuojančių taškų – Cy5 žymėto cholesterolio. Tačiau matome, kad intensyvesni taškai yra šios sudėties DOPC-Chol ir chlorofilas slopina cholesterolio intensyvumą.



**7 pav.** Skirtingos tBLM membranos su žymėtu cholesteroliu (Cy5 fluoroforu). A,B – DOPC:Chol:C1f 50-40-10% ir C,D – DOPC:Chol 60-40%

## Išvados

Nustatytos ekstrahuoto chlorofilo a sugerties kreivė, kuri atitinka teorinius duomenis. Tai parodo, kad buvo susintetintas chlorofilas a.

Elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS) ir fluorescencijos mikroskopijos (FM) metodais nustatyta, kad buvo suformuotas fosfolipidinės membranos liejimui tinkamas savitvarakis monosluoksnis (SAM) iš WC14 ir skiediklio  $\beta$ -merkaptioetanolio etanolinių tirpalų, sumaišytų moliniu santykiu: 35:65%.

Fluorescencijos mikroskopijos (FM) metodu nustatyta, kad chlorofilas mažina tBLM membranos su žymėtu cholesteroliu (Cy5 fluoroforu) intensyvumą.

## Literatūra

1. S. C. Rastogi, "Cell and molecular Biology", 2006.
2. B. Rakovska, T. Ragaliauskas, M. Mickevičius, M. Jankunec, G. Niaura, D. Vanderah and G. Valincius, "Structure and function of the membrane anchoring self-assembled monolayer", *Langmuir* vol. 31(2) p. 846-857, 2015.
3. H. Beyenal, "Biofilms in bioelectrochemical systems: from laboratory practice to data interpretation", p. 249-280, 2015.
4. H. Cesiulis, N. Tsyntsaru, A. Ramanavicius and G. Ragoisha, "Nanostructures and thin films for multifunctional applications", p. 3-43, 2016.
5. MicroscopyU. Introduction to Fluorescence Microscopy [Prieiga per internetą]. Gauta: <http://www.microscopyu.com/articles/fluorescence/fluorescenceintro.html>
6. Alan R. Wellburn, "The Spectral Determination of Chlorophylls a and b, as well as Total Carotenoids, Using Various Solvents with Spectrophotometers of Different Resolution", *Journal of Plant Physiology* vol.144, p. 307-313, 1994.
7. Hartmut K. Lichtenthaler and Claus Buschmann, "Chlorophylls and Carotenoids: Measurement UNIT F4.3 and Characterization by UV-VIS Spectroscopy", *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, F4.3.1-F4.3.8, 2001.
8. McGillivray DJ, Valincius G, Vanderah DJ, Febo-Ayala W, Woodward JT, Heinrich F, et al. Molecular-scale structural and functional characterization of sparsely tethered bilayer lipid membranes. *Biointerphases*. 2007.

# VIENA, DU IR TRIS KARBAZOLILO CHROMOFORUS TURINČIŲ MOLEKULINIŲ STIKLŲ SINTEZĖ IR SAVYBĖS

Povilas Luižys, Marytė Daškevičienė

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, 50299 Kaunas  
[povilas.luizys@ktu.lt](mailto:povilas.luizys@ktu.lt)

## Įvadas

Dėl gyventojų skaičiaus ir ekonomikos augimo pasaulinis energijos suvartojimas kiekvienais metais sparčiai auga. Vis didesnis dėmesys yra skiriamas atsinaujinantiems energijos šaltiniams. Pats perspektyviausias iš jų yra saulės energija. Kiekvienais metais Žemės paviršių pasiekia  $1,9 \cdot 10^8$  TWh šios energijos [1]. Tinkamai išstobulinius saulės elementus teoriškai būtų galima pilnai patenkinti žmonijos energijos poreikius.

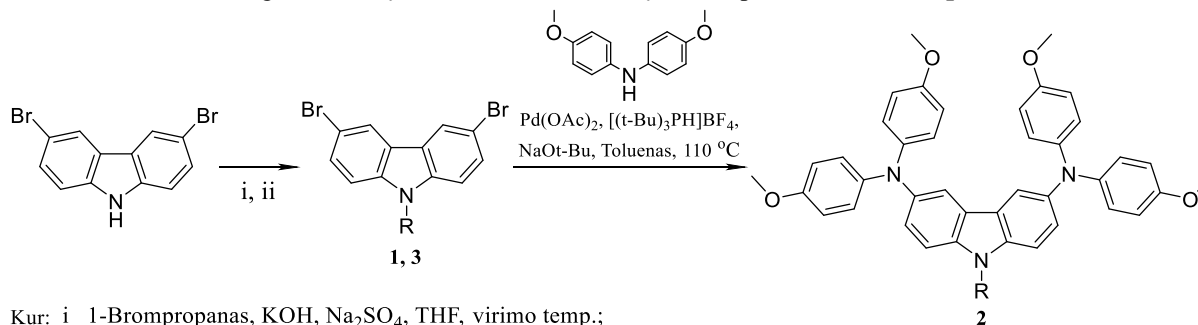
Šiuo metu pasaulyje net 90% rinkos užima silicio pagrindu kurti saulės elementai. Dėl sudėtingos gamybos technologijos šių elementų kaštai labai išauga ir jiems būtina ieškoma alternatyvų. Viena iš jų – perovskitiniai saulės elementai. Šiuo metu tai yra viena iš perspektyviausių saulės celių, kurių efektyvumas per kelis tyrimo metus padidėjo nuo 3,9% (2009 m.) iki 22,7% (2018 m.) [2]. Šio tipo saulės elementai sulaukė didelio tyrėjų dėmesio dėl jų galimybės tapti efektyviomis, pigiomis ir lengvai konstruojamomis saulės celėmis. Tačiau jie turi keletą svarbių trūkumų, tokių kaip įrenginio stabilumas ir ilgaamžiškumas, todėl išlieka aktualu toliau atlikti tyrimus šioje srityje.

Vienas iš galimų perovskitinių saulės elementų savybių pagerinimo būdų yra skylių transportinio sluoksnio modifikavimas, keičiant tam naudojamo junginio struktūrą. Šiuo metu, kaip teigiamus krūvininkus pernešantis organinis puslaidininkis, plačiausiai naudojamas 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluorenas (Spiro-OMeTAD). Saulės elementų su šiuo puslaidininkiu efektyvumas siekia daugiau kaip 20%. Šis junginys turi tiek amorfinę, tiek ir kristalinę būseną ir yra linkęs susikristalinti saulės celėse, taip sumažindamas prietaiso efektyvumą. Kitas svarbus jo trūkumas yra tai, kad jo laidumui pagerinti pridedami joniniai junginiai tampa viena iš prietaiso degradacijos priežasčių. Tikintis pagerinti saulės elementų stabilumą ir tarnavimo laiką naujų organinių puslaidininkių paieška išlieka labai aktuali.

Darbo tikslas – iš 3,6-dibromkarbazolo susintetinti vieną, du ir tris karbazolilo fragmentus turinčius molekulinis stiklus, kurie kaip p-tipo puslaidininkiai galėtų būti panaudoti perovskitiniuose saulės elementuose.

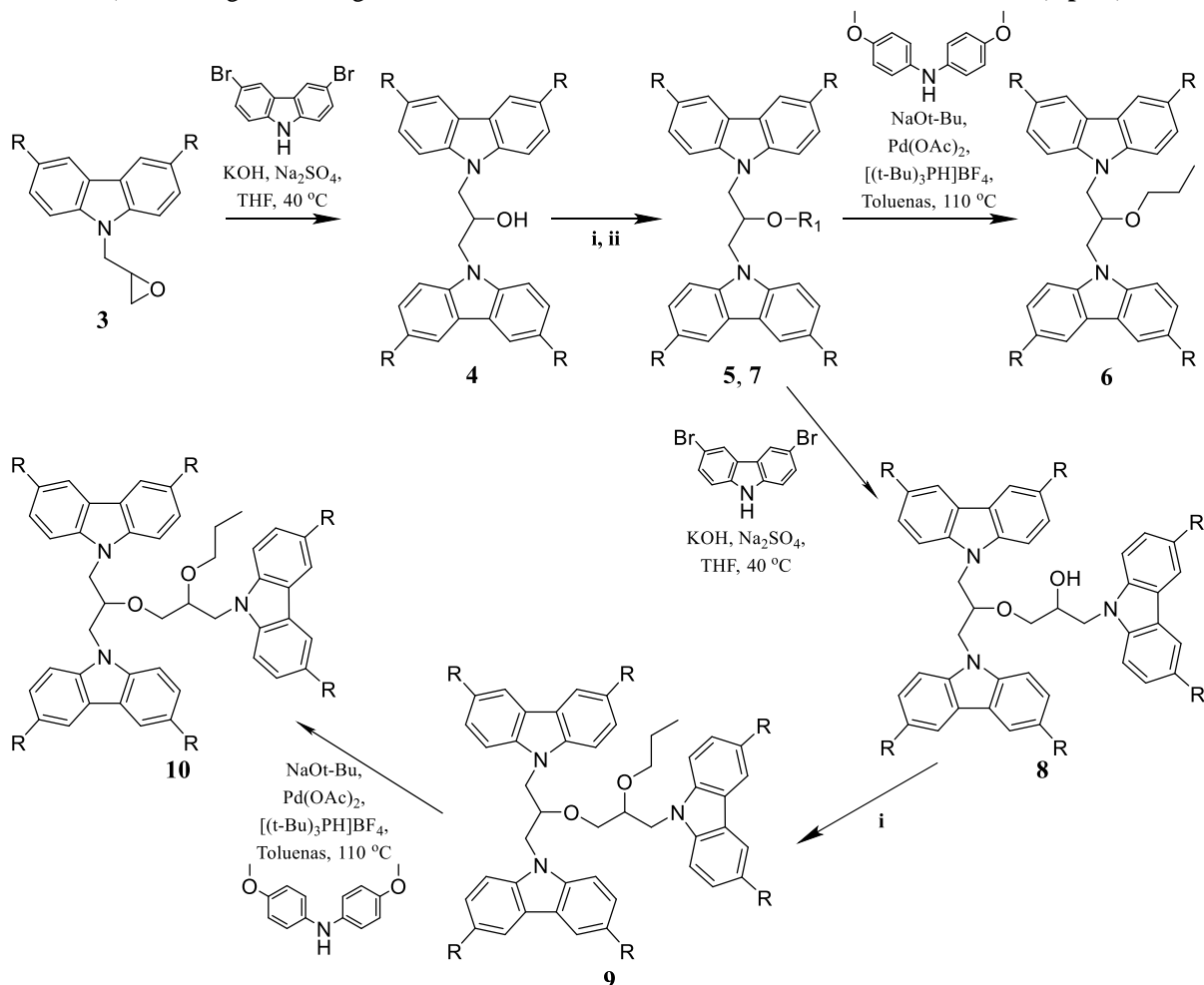
## Tyrimo objektas ir metodika

3,6-Dibromkarbazolą veikiant 1-brompropanu tetrahidrofurano virimo temperatūroje, dalyvaujant kalio šarmui ir bevandeniui natrio sulfatui (i), išskiriamas junginys **1**. Pastarajam Buchwald-Hartwig reakcijos metu reaguojant su bis(4-metoksifenil)aminu gautas vieną karbazolilo chromoforą turintis puslaidininkis **2** (**1 pav.**).



**1 pav.** Junginių **1-3** sintezės schema

Siekiant išskirti tikslią molekulę, turinčią du karbazolilo chromoforus, pirmiausia 3,6-dibromkarbazolą veikiant epichlorhidrinu 40 °C temperatūroje, dalyvaujant kalio hidroksidui ir bevandeniui natrio sulfatui (ii), susintetintas junginys **3** (1 pav.), o šiam reaguojant su jau minėtu 3,6-dibromkarbazolu tetrahydrofurane, esant kalio šarmui ir bevandeniui natrio sulfatui – dimeras **4**. Pastarąjį jau aprašytos alkilavimo reakcijos metu, apdorojus 1-brompropanu (i) išskirtas alkilintas darinys **5**, kurio bromo atomai naudojant Buchwald-Hartwig reakciją pakeisti bis(4-metoksifenil)amino fragmentais ir gautas du karbazolilo chromoforus turintis molekulinis stiklas **6** (2 pav.).



Kur: i 1-Brompropanas, KOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, THF, virimo temp.;

ii Epichlorhidrinas, KOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, THF, 40 °C.

**3, 4, 8, 9** R = Br; **5 i**, R = Br, R<sub>1</sub> = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; **7 ii**, R = Br, R<sub>1</sub> = ; **6, 10** R =

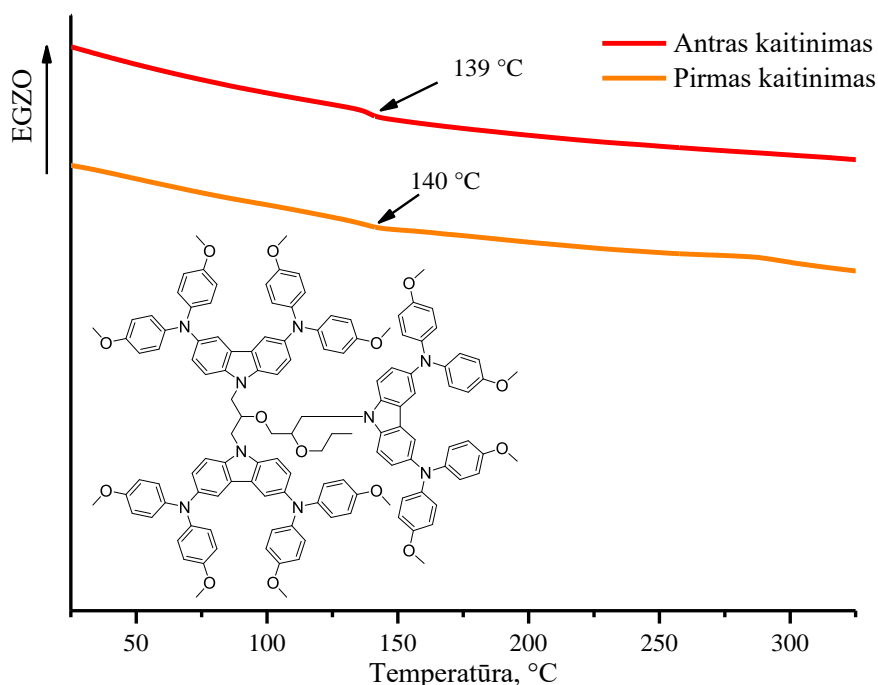
**2 pav.** Junginių **4-10** sintezės schema

Molekulės turinčios tris karbazolilo chromoforus sintezės pradžioje buvo gautas dimeras **4**, kuris anksčiau aptartos reakcijos su epichlorhidrinu (ii) metu pervestas į jo glicidinį eterį **7** (3 pav.). Kito etapo metu junginiui **7** reaguojant su 3,6-dibromkarbazolu, esant kalio šarmui ir bevandeniui natrio sulfatui, susintetintas trimeras **8**. Pastarojo alkilavimo su 1-brompropanu (i) metu išskirta molekulė **9**. Paskutinėje trimero **10** su praplėsta konjuguotąja dvigubųjų ryšių sistema sintezės stadijoje į molekulės struktūrą prijungti bis(4-metoksifenil)amino pakaitai. Tai atlikta Buchwald-Hartwig reakcijos metu junginiui **9** reaguojant su bis(4-metoksifenil)aminu.

Susintetintų naujų tikslinių junginių **2**, **6** ir **10** struktūra patvirtinta naudojant šiuolaikinės instrumentinės analizės metodus (BMR  $^1\text{H}$ , BMR  $^{13}\text{C}$ , IR spektroskopija ir elementinę analizę), o atlikus jos terminius, optinius ir elektrinius tyrimus buvo įvertintas medžiagų tinkamumas perovskitiniams saulės elementams.

## Rezultatai ir jų aptarimas

Susintetintų organinių puslaidininkių **2**, **6** ir **10** terminės savybės buvo nustatytos atliekant šių junginių diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK)<sup>4</sup> ir termogravimetrinės analizės (TGA)<sup>2</sup> tyrimus. DSK tyrimo metu nustatoma junginio morfologinė struktūra. **10** junginio termogramoje (**4 pav.**) tiek pirmojo ( $T_{\text{st.1}} = 140\text{ °C}$ ), tiek antrojo ( $T_{\text{st.2}} = 139\text{ °C}$ ) kaitinimo metu matomos tik stiklėjimo temperatūros ( $T_{\text{st.}}$ ). Tai yra būdinga amorfinėms savybėmis pasižyminčioms medžiagoms.



**4 pav.** **10** junginio termograma.

Iš **6** junginio DSK analizės duomenų (**1 lentelė**) matyti, kad taip pat kaip ir prieš tai aptartu atveju pirmojo ir antrojo kaitinimo metu, esant  $10\text{ °C/min}$  kaitinimo–aušinimo režimui, fiksuojamos tik stiklėjimo temperatūros. Tuo tarpu junginio **2**, pirmo kaitinimo metu užfiksuota lydymosi temperatūra ( $T_{\text{lyd.}} = 73\text{ °C}$ ), o antrojo kaitinimo metu nustatyta stiklėjimo temperatūra ( $T_{\text{st.2}} = 80\text{ °C}$ ). Gauti DSK antrojo kaitinimo rezultatai patvirtina, kad susintetintos naujos molekulės **2**, **6** ir **10** turi stabilias amorfines būsenas ir yra molekuliniai stiklai.

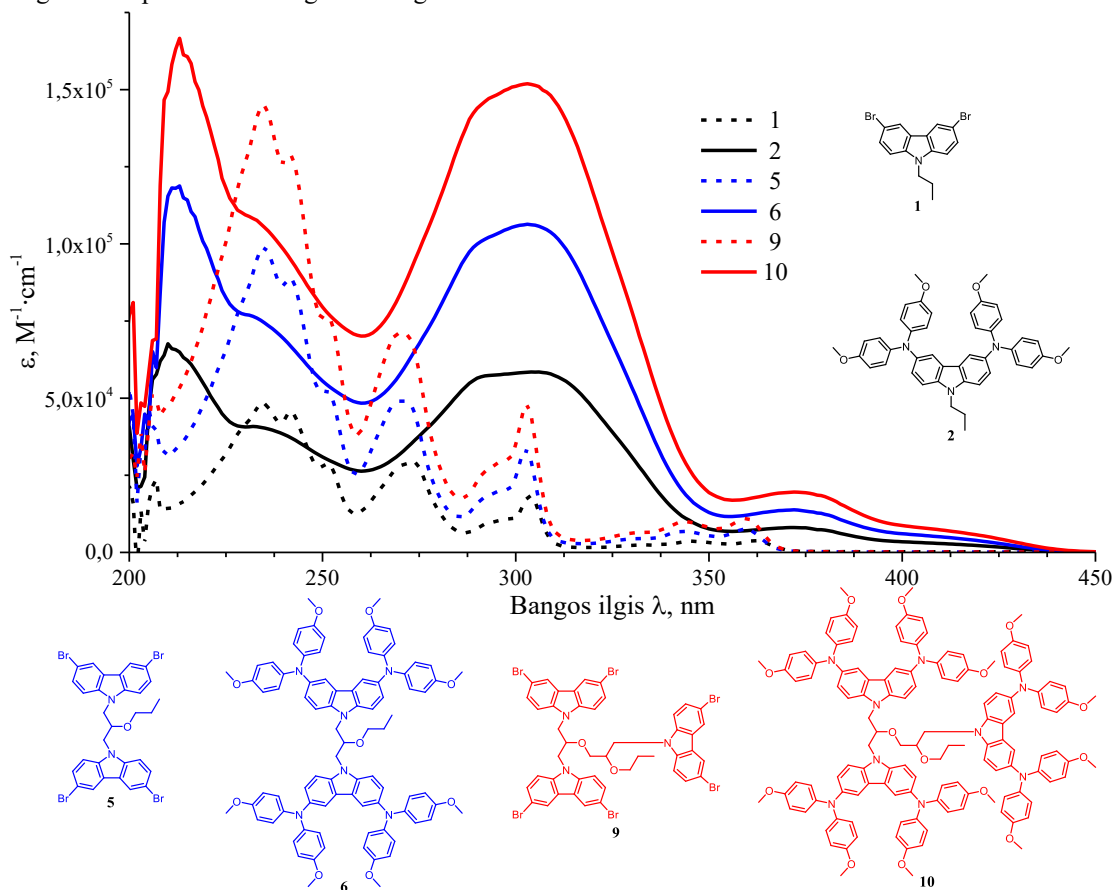
**1 lentelė.** Junginių **2**, **6** ir **10** DSK ir TGA analizės metu nustatytos stiklėjimo ir destrukcijos temperatūros.

Junginio numeris	$T_{\text{lyd.}},\text{ °C}$	$T_{\text{st.1}},\text{ °C}$	$T_{\text{st.2}},\text{ °C}$	$T_{\text{d.}},\text{ °C}$
<b>2</b>	73	-	80	358
<b>6</b>	-	103	123	393
<b>10</b>	-	140	139	385

<sup>4</sup>DSK ir TGA tyrimai atlikti Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, Polimerų chemijos ir technologijos katedroje (J. Simokaitienė).

Kita svarbi medžiagų savybė yra terminis stabilumas, nustatomas TGA metu. Bandinys yra kaitinamas ir fiksuojama jo 5% masės praradimas, taip ištiriant junginio atsparumą aukštomis temperatūroms. Tyrimo metu molekulių stiklų **2**, **6** ir **10** 5% masės nuostoliai atsiranda viršijus 358 °C temperatūros ribą (**1 lentelė.**). Iš šių duomenų galima spėsti, kad tiksliniai junginiai **2**, **6** ir **10** yra termiškai stabilūs.

Be terminių savybių yra labai svarbios ir optinės junginių savybės. Ultravioletinės ir regimosios šviesos (UV/RŠ) absorbcijos spektras suteikia naudingos informacijos apie medžiagos konjuguotą dvigubųjų ryšių sistemą. Tai leidžia spręsti apie galimą krūvio pernešą junginyje. **5 pav.** pateikta galutinių produktų **2**, **6** ir **10** ir jų pirmtakų su bromo atomais **1**, **5** ir **9** UV/RŠ sugerties spektrai. Matyti, kad susintetinti molekuliniai stiklai su bis(4-metoksifenil)amino pakaitais **2**, **6** ir **10** pasižymi didesne konjuguotąja  $\pi$ -elektronų sistema negu jų pirmtakai su bromo atomais. Tai patvirtina molekulių stiklų sugerties maksimumo batochrominiai ir hiperchrominiai poslinkiai, junginių **1**, **5** ir **9** sugerties atžvilgiu. Taip pat iš spektro matyti, kad didėjant karbazolilo chromoforų skaičiui molekulėje junginio elektromagnetinės spinduliuotės sugertis išauga.



**5 pav.** UV/RŠ absorbcijos spektro kreivės (THF,  $C = 10^{-4}$  mol/l,  $d = 1$  mm).

Darbe buvo tirtos naujų junginių **2**, **6** ir **10** elektrinės savybės. Elektronų fotoemisijos ore metodu nustatytos junginių jonizacijos potencialas ( $I_p$ )<sup>5</sup>, atitinkantis medžiagos HOMO energetinį lygmenį. Siekiant gero prietaiso veikimo medžiagos  $I_p$  vertė turi derėti su perovskitiniuose saulės elementuose naudojamo elektrodo ir perovskito energetinių lygmenų vertėmis. Todėl saulės elementuose naudojamų puslaidininkių  $I_p$  vertės turi patekti į intervalą tarp 4,9 – 5,4 eV. Kaip matyti iš atliktų matavimų rezultatų visų molekulių stiklų **2**, **6** ir **10**  $I_p$  vertės patenka į šio intervalo ribas (**2 lentelė.**). Akivaizdu, kad koreliacijos tarp karbazolilo chromoforų skaičiaus molekulėje ir jonizacijos potencialo nėra.

<sup>5</sup>Jonizacijos potencialo matavimai atlikti Vilniaus universiteto, Fizikos fakulteto, Cheminės fizikos institute (E. Kamarauskas).

**2 lentelė.** Organinių puslaidininkių **2, 6 ir 10** jonizacijos potencialo vertės.

Junginio numeris	Ip, eV
2	4,99
6	5,16
10	5,08

Kita svarbi organinių puslaidininkių elektrinė savybė yra dreifinis judris<sup>6</sup>, kuris yra išmatuojamas kserografiniu lėkio trukmės metodu. **3 lentelėje** yra pateikiamos išmatuotos organinių puslaidininkių dreifinio judrio vertės, esant elektrinio lauko stipriui lygiam nuliui ( $\mu_0$ ) ir kai lauko stipris yra  $6,4 \cdot 10^5$  V/cm ( $\mu$ ).

**3 lentelė.** Organinių puslaidininkių **2, 6 ir 10** dreifinio judrio matavimo rezultatai.

Junginio numeris	Sluoksniu storis, $\mu\text{m}$	$\mu_0$ , ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	$\mu$ , ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )
2	3,1	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
6	3,6	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
10	4,1	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$

Lyginant dreifinio judrio priklausomybę nuo karbazolilo skaičiaus molekulėje stebima analogiška tendencija kaip ir Ip atveju. Didžiausia krūvio perneša pasižymi du karbazolilo chromoforus turintis junginys **6**, kurio dreifinis judris prie silpnų elektrinių laukų yra lygus  $\mu_0 = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , o prie stiprių laukų ši vertė išauga iki  $\mu = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .

## Išvados

1. Iš DSK analizės duomenų nustatyta, kad visi tiksliniai junginiai **2, 6 ir 10** yra molekuliniai stiklai. Didėjant karbazolilo chromoforų skaičiui molekulėje jų amorfinės būsenos stabilumas auga – stiklėjimo temperatūra didėja.
2. Termogravimetrinės analizės duomenys patvirtino, kad visi susintetinti molekuliniai stiklai yra termiškai stabilūs iki  $358 \text{ }^\circ\text{C}$ . Didėjant chromoforų skaičiui nuo 1 iki 2 ir 3 destrukcijos temperatūra padidėja apie  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .
3. UV/RŠ sugerties spektrai pademonstravo, kad didėjant molekulėje esančių karbazolilo chromoforų skaičiui elektromagnetinės spinduliuotės absorbcija išauga, o prie molekulės prijungus difenilamino pakaitus konjuguotoji dvigubųjų ryšių sistema didėja.
4. Elektronų fotoemisijos ore metodu nustatytos junginių jonizacijos potencialo vertės (4,99–5,08 eV) patenka į intervalą, būtiną siekiant sėkmingo junginių panaudojimo perovskitiniuose saulės elementuose.
5. Nustatytos junginių **6 ir 10** dreifinio judrio vertės yra pakankamai geros, kad jie galėtų būti panaudoti kaip skylių transportinės medžiagos perovskitiniuose saulės elementuose.

## Literatūra

1. P. Vivo, J. K. Salunke, Hole-Transporting Materials for Printable Perovskite Solar Cells. *Materials* (Basel), 10, 9, 1087 (2017).
2. M. Saliba, J.-P. Correa-Baena, Perovskite Solar Cells: From the Atomic Level to Film Quality and Device Performance. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 57, 10, 2554–2569, (2018).

<sup>6</sup> Krūvininkų dreifinio judrio matavimai atlikti Vilniaus universiteto, Fizikos fakulteto, Cheminės fizikos institute (V. Jankauskas).

# NAUJŲ TIOKSANTONO FRAGMENTŲ TURINČIŲ DARINIŲ SINTEZĖ, SAVYBIŲ TYRIMAS IR PANAUDOJIMAS

Simas Mačionis, Dalius Gudeika, Nasiri Sohrab, Dmytro Volyniuk

Kauno technologijos universitetas, Polimerų chemijos ir technologijos katedra, Radvilėnų plentas 19, LT-50254, Kaunas, Lietuva  
simas.macionis@ktu.edu

## Įvadas

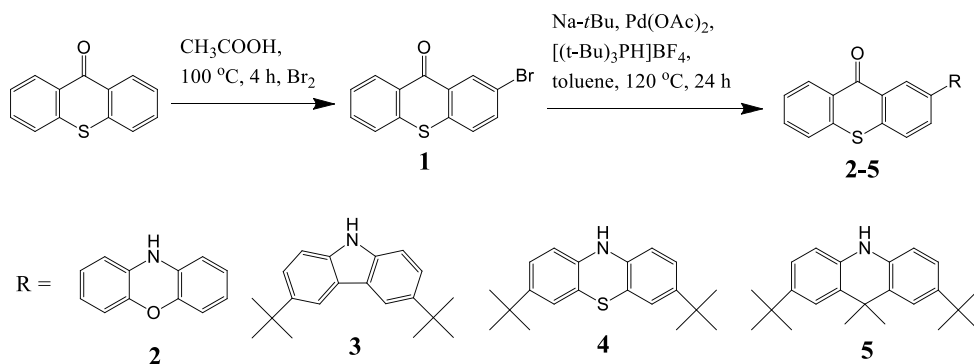
Per pastaruosius keletą dešimtmečių organiniai šviesos diodai (*angl.* Organic light emitting diodes, sutrumpintai - OLEDs) tapo itin nagrinėjamu mokslinių tyrimų objektu organinių puslaidininkių medžiagų tyrimo srityje. Stengiamasi sukurti dideliu efektyvumu pasižyminčias medžiagas įvairiems didelės raiškos ekranams bei apšvietimo sistemoms [1]. Spinduliai, pasižymintys termiškai sužadinta uždelstą fluorescencija (*angl.* thermally activated delayed fluorescence, sutrumpintai – TADF), tapo vienu iš pagrindinių būdų efektyvių OLED prietaisų gamyboje, dėl savo gebėjimo pasiekti vidinį kvantinį efektyvumą lygų 100 % [2]. TADF leidžia išgauti šviesą naudojant singletinės, tripletinės būsenos eksitonus, dėl šioms būdingo nedidelio skirtumo tarp singletinių ir tripletinių energetinių lygmenų ( $\Delta E_{ST}$ ) dažniausiai siekiančių <100 meV.

Neseniai literatūroje buvo aprašyti du skirtingi tioksantono fragmentą turintys junginiai, pasižymintys geru terminiu stabilumu, aukštu išoriniu kvantiniu efektyvumu OLED prietaisuose (iki 21,5 %) bei TADF savybėmis [3,4].

Darbo tikslas – susintetinti naujus tioksantono pagrindu paremtus junginius su skirtingais donoriniais pakaitais bei ištirti jų termines, fotofizikines ir elektrochemines savybes.

## Tyrimo objektas ir metodika

Remiantis anksčiau minėtais literatūros šaltiniais buvo nuspresta susintetinti keturis tioksantono fragmentą turinčius junginius su skirtingais donoriniais pakaitais, atitinkamai – fenoksazinas, 3,6-di-*tert*-butil-karbazolas, 3,7-di-*tert*-butil-fentiazinas ir 2,7-di-*tert*-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas. Galutiniai junginiai susintetinti taikant dviejų pakopų sintezę (**1 pav.**). Pirmoje pakopoje komercinis tioksantono junginys buvo veikiamas skystu bromu acto rūgštyje 100 °C temperatūroje 4 val. Antroje pakopoje taikant Buchvaldo-Hartvigo sintezės metodą tarpinis 3-bromotioksantono junginys veikiant paladžio(II) acetato katalizatoriui, buvo prijungtas prie skirtingų donorinių pakaitų, visų galutinių junginių (**2-5**) sintezės reakcijų sąlygos buvo vienodos – paladžio(II)acetatas, natrio *tert*-butoksidas, tri-*tert*-butilfosfoniotetrafluoroboratas, toluenas, 120 °C temperatūra, N<sub>2</sub> atmosfera, 24 valandos.



1 pav. Tioksantono fragmentą turinčių junginių sintezės schema.

## Rezultatai ir jų aptarimas

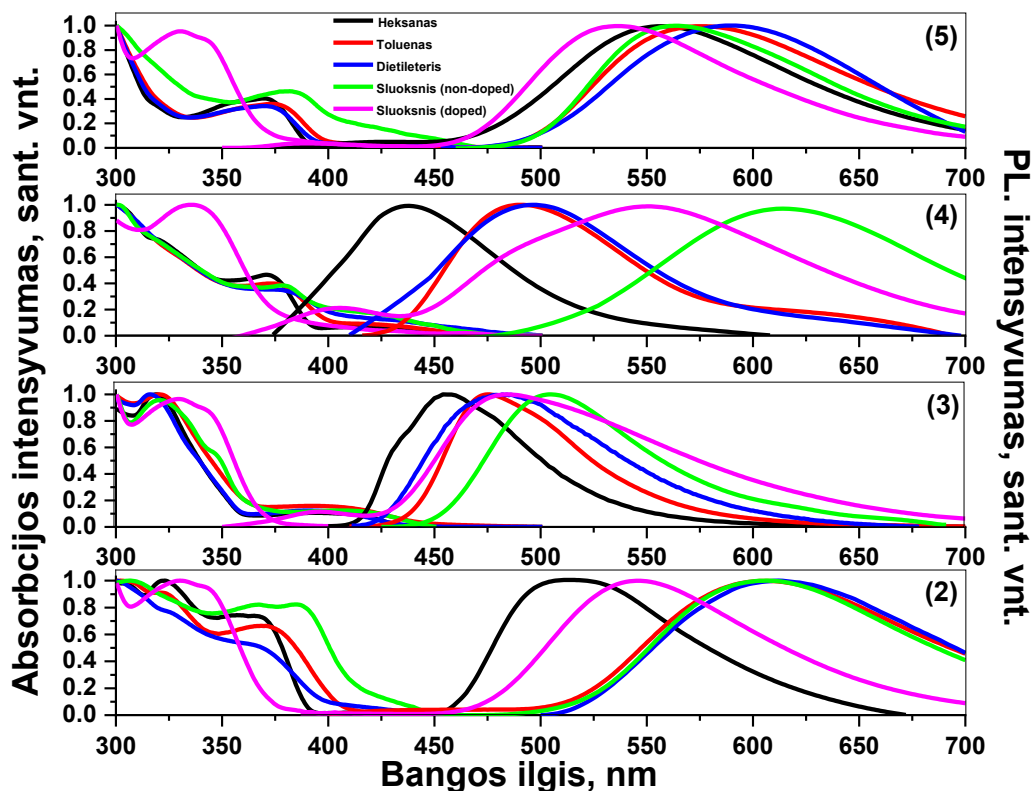
Terminės 2-5 junginių charakteristikos ištirtos taikant diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos ir termogravimetrinės analizės metodus, rezultatai pateikti **1 lentelėje**. Iš lentelės duomenų matome, kad visi galutiniai junginiai pasižymėjo geru terminiu stabilumu, jų 5% masės nuostolių temperatūros yra 331-366 °C ribose. Taip pat junginiai pasižymėjo aukštomis lydymosi temperatūrų vertėmis 205-256 °C.

**1 lentelė** 2-5 junginių terminės charakteristikos.

Junginys	T <sub>lyd</sub> (°C)	T <sub>kr</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	T <sub>-5%</sub> (°C)
2	256	176	-	342
3	256	-	116	339
4	205	-	105	366
5	242	-	104	331

T<sub>lyd</sub> – lydymosi temperatūra, T<sub>kr</sub> – kristalizacijos temperatūra, T<sub>s</sub> – stiklėjimo temperatūra, T<sub>-5%</sub> masės nuostolių temperatūra.

Fotofizikinės ir optinės junginių charakteristikos buvo nustatytos fotoluminescencinės regimosios ir ultravioletinės spektroskopijos metodais. 2-5 junginių sugerties ir fotoluminescencijos spektrai skirtinguose organiniuose tirpikliuose bei kietuose legiruotuose (*angl.* doped) ir nelegiruotuose sluoksniuose pateikti **2 pav.** Iš sugerties spektrų matyti, kad 2-5 junginiai yra linkę sugerti spinduliuotę 300-450 nm bangos ilgio ribose. Iš fotoluminescencijos spektrų matyti, kad 2-5 junginiai šviesą skleidė 375-700 nm bangos ilgio ribose, didžiausią tirpiklio įtaką užfiksuota 2 ir 4 junginiams, jų fotoluminescencijos spektro maksimumai yra labiausiai pasiskirstę spektre.



2

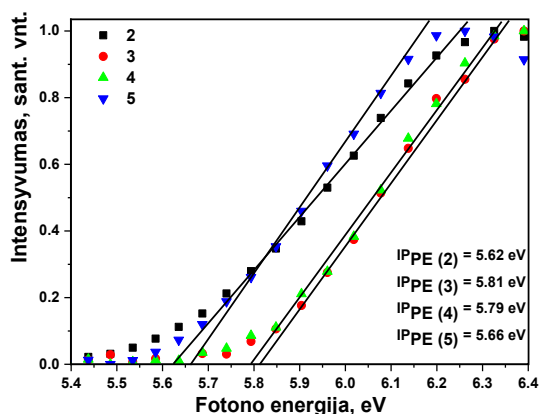
**pav. 2-5** junginių absorbcijos ir fotoluminescencijos spektrai skirtinguose organiniuose tirpikliuose ir sluoksniuose.

Junginių electrocheminės ir fotoelektrinės savybės buvo nustatytos taikant ciklinės voltamperometrijos ir elektronų fotoemisijos ore metodus, ir pateiktos **2 lentelėje**. Iš lentelės duomenų matome, kad **2-5** junginių elektroninio giminingumo ( $E_{ACV}^b$ ) vertės yra ganėtinai artimos viena kitai ir išsidėsčiusios 2,24-2,73 eV ribose. Žemiausiu jonizacijos potencialu ( $IP_{CV}$ ) pasižymėjo **4** junginys 4,81 eV, o aukščiausiu – **3** junginys 5,56 eV. Lyginant su ciklinės voltamperometrijos būdu apskaičiuotomis vertėmis, elektronų fotoemisijos ore būdu nustatytos jonizacijos potencialų vertės buvo didesnės, nuo 5,62 iki 5,81 eV ir yra išsidėsčiusios tokia tvarka **1 < 5 < 4 < 3**. Principinės elektronų fotoemisijos ore kreivės **2-5** junginiams yra pateiktos **3 pav.**

2 lentelė. 2-5 junginių electrocheminės ir fotoelektrinės savybės.

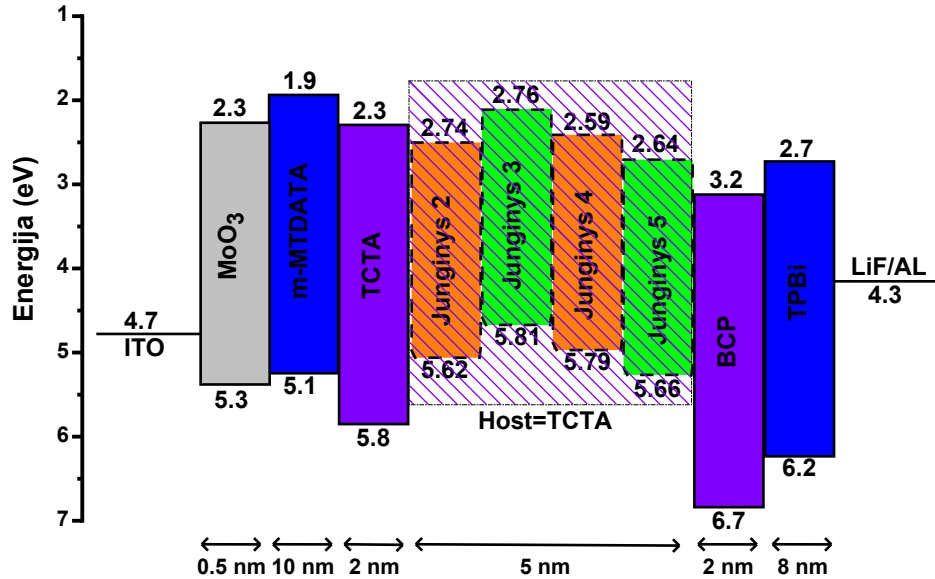
Junginys	$E_{onset}^{ox}$ (V)	$E_{ACV}^b / LUMO^c$ (eV)	$IP_{CV}^a / HOMO^c$ (eV)	$IP_{PE}$ (eV) <sup>d</sup>
<b>2</b>	0,28	2,24/-2,22	4,99/-5,02	5,62
<b>3</b>	0,69	2,73/-2,10	5,56/-5,49	5,81
<b>4</b>	0,15	2,29/-2,15	4,81/-5,14	5,79
<b>5</b>	0,32	2,45/-2,11	5,05/-5,12	5,66

(a)  $IP_{CV} = |-(1.4 \times 10^{-4} \times E_{onset}^{ox}) - 4.6|$  eV, (b)  $E_{ACV} = -(|IP_{CV}| - E_g^{opt})$ , (c) apskaičiuotos HOMO/LUMO vertės, (d) jonizacijos potencialai apskaičiuoti iš elektronų fotoemisijos ore kreivių.



3 pav. 2-5 junginių elektronų fotoemisijos ore kreivės.

Įvertinus visus atliktus **2-5** junginių savybių matavimus buvo sumodeliuoti 8 skirtingi prietaisai. Pirmajame prietaisų modeliavimo etape, skyles injektuojančiam sluoksniui paruošti buvo naudojamas molibdeno oksidas ( $MoO_3$ ), 4,4',4''-Tris[fenil(m-tolil)amino]trifenilaminas (m-MTDATA) ir tris (4-karbazoil-9-ilfenil)aminas (TCTA) buvo naudojami skyles transportuojančiam sluoksniui sudaryti, skyles blokuojančiam sluoksniui ir elektronus perduodančiam sluoksniui buvo atitinkamai buvo naudojami 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolinas (BCP) ir 2,2',2''-(1,3, 5-benzinetriil)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazolas) (TPBi). Antrajame etape emisiniams sluoksniams sudaryti buvo naudojamos TCTA legiruotos, šiame darbe iširtos **2-5** tioksantono fragmentą turinčios medžiagos. Prietaisų energetinės diagramos ir principinės struktūros pateiktos **5 pav.** Prietaisų charakteristikos pateiktos **3 lentelėje**.



5 pav. Prietaisų energetinė diagrama.

3 lentelė. Prietaisų parametrai.

Prietaisai	Ijungimo įtampa, (V)	Maksimalus ryškumas, (cd/m <sup>2</sup> )	Ryškumas ties 9 V (cd/m <sup>2</sup> )	Didžiausias galios efektyvumas, (lm/W)	Didžiausias srovės efektyvumas, (cd/A)	Maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas (%)	CIE koordinatės (X;Y)
1	6,05	3563,17	353,87	2,04	0,77	1,05	0,44210;0,46387
2	6,76	1443,49	242,60	0,51	0,19	0,24	0,19690;0,34205
3	6,55	1333,11	280,14	0,48	0,18	0,26	0,41319;0,38667
4	5,52	6055,19	1262,16	4,60	1,74	2,03	0,39386;0,52591
5	5,14	7073,70	1913,11	11,07	6,00	3,33	0,36104;0,56787
6	6,92	2031,33	168,19	1,01	0,40	0,39	0,22418;0,37219
7	6,35	1607,97	269,72	0,65	0,22	0,33	0,38645;0,35779
8	5,06	9450,99	1790,67	26,69	16,30	8,24	0,38782;0,52687

### Išvados

1. Buvo susintetinti keturi nauji tioksantono fragmentą turintys junginiai, pasižymintys aukštu terminiu stabilumu, jų 5 % masės nuostolių temperatūros siekė 366 °C bei pasižymėjo aukštomis stiklėjimo temperatūromis nuo 104 iki 116 °C.
2. Nustatyta, kad visi 2-5 junginiai pasižymėjo pakankamai mažomis jonizacijos potencialo vertėmis, kurios išsidėstė 4,81-5,56 eV intervale.
3. Efektyviausiai prietaisuose buvo pritaikytas 5 junginys savo struktūroje turintis 2,7-di-*tret*-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino fragmentą; šio prietaiso išorinis kvantinis efektyvumas siekė 8,24 %.

### Literatūra

1. O'Brien D. F, Baldo M. A, Thompson M. E, Improved Energy Transfer in Electrophosphorescent Devices, Appl. Phys. Lett 74, 442 (1999).

2. C. Bizzarri, F. Hundemer, J. Busch, Triplet emitters versus TADF emitters in OLEDs: A comparative study, *Polyhedron* 140, 51-66 (2018).
3. Hui Wang, Lisha Xie, Qian Peng, Novel Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials–Thioxanthone Derivatives and Their Applications for Highly Efficient OLEDs, *Advanced Materials* 26, 5198-5204 (2014).
4. Zhiheng Wang, Yunchuan Li, Xinyi Cai, Structure–Performance Investigation of Thioxanthone Derivatives for Developing Color Tunable Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters, *Applied Materials & Interfaces* 8, 8627-8636 (2016).

# ORGANOMETALINIŲ PREKURSORIŲ, SKIRTŲ NEORGANINIŲ PUSLAIDININKIŲ SLUOKSNIŲ FORMAVIMUI, SINTEZĖ IR TYRIMAS

Mantas Marčinskas, Tadas Malinauskas

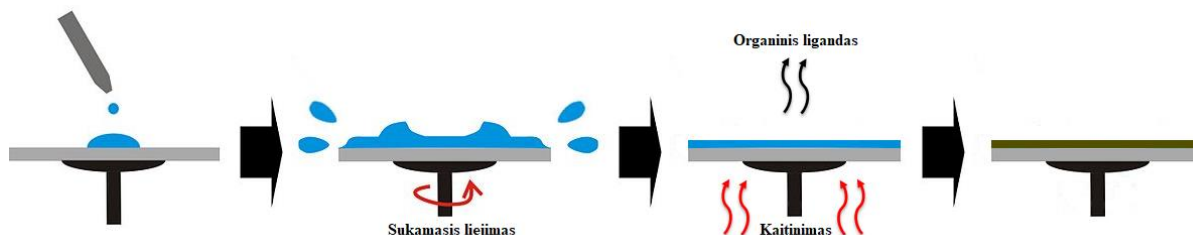
Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Radvilėnų pl. 19, 50254, Kaunas  
[mantas.marcinskas@ktu.edu](mailto:mantas.marcinskas@ktu.edu)

Šiomis dienomis, apie 85% pasaulyje sunaudojamos elektros energijos yra išgaunama deginant iškastinį kurą, o energijos poreikis nuolat auga. Degimo produktai, tokie kaip anglies, azoto ir sieros oksidai, daro neigiamą įtaką žmogaus sveikatai bei sukelia klimato kaitą [1]. Atsižvelgiant į tai, kad iškastinis kuras senka vis daugiau dėmesio skiriama atsinaujinančių energijos šaltinių vystymui, tobulinimui bei pritaikymui. Vienos iš perspektyviausių alternatyvų švarios energijos gavimui – fotovoltinės sistemos, kurios naudoja saulės energiją kaip nemokamą ir neišsenkantią energijos šaltinį [2].

Dabartinių, silicio pagrindu veikiančių saulės elementų energijos konversijos efektyvumas siekia 25%, bet jų gamybai reikalinga brangi ir sudėtinga įranga bei ypač grynas silicis [3]. Pastaraisiais metais vis daugiau dėmesio sulaukia perovskitinės saulės celės (PSC), kurių našumas vos per keletą metų buvo padidintas nuo 3,9% iki 23,7% [4]. Šių įrenginių pagrindinis komponentas – perovskitas, pasižymintis visa eile pageidaujamų savybių saulės elementų gamybai: paprasta sintezė, pigūs pradiniai reagentai, pakankamai aukštas laidumas bei šviesos absorbcija plačiame spektro intervale. Perovskitinėse saulės celėse svarbus vaidmuo tenka skylių transportinėms medžiagoms (HTM), kurios tiesiogiai daro įtaką viso įrenginio efektyvumui bei stabilumui. Šiuo metu, dauguma geriausių rezultatų buvo pasiekta naudojant spiro-OMeTAD bei panašius junginius, kaip organinius mažamolekulinius HTM. Vis dėlto, dėl būtinybės naudoti laidumą gerinančius priedus, tokius kaip *tert*-butil-piridinas ar LiTFSI druska, šie įrenginiai nepasižymi dideliu atsparumu terminiam poveikiui ir laikui bėgant degraduoja [5]. Negana to, organinių skylių transportinių medžiagų sintezei neretai reikalingi sąlyginai sudėtingi ir brangūs metodai, agresyvūs ir aplinkos sąlygoms jautrūs reagentai [6].

Neorganiniai puslaidininkiai, kaip skylių transportinės medžiagos, paprastai pasižymi geresniu terminiu stabilumu, ypač dideliu laidumu, todėl nereikalauja papildomų laidumą gerinančių priedų ir neretai yra ženkliai pigesni už organinius analogus. Vienas iš potencialių neorganinių HTM – vario (I) tiocianatas (CuSCN), kuriam būdingas aukštas skylių judris, terminis stabilumas ir žema savikaina. Visai neseniai, perovskitinės saulės celės, kurių struktūroje panaudotas CuSCN puslaidininkis, viršijo 20% energijos konversijos efektyvumą [7]. Kita vertus, šis junginys nėra tirpus įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, kurie paprastai naudojami PSC sluoksnių formavimui, todėl įrenginių gamybą tampa labiau komplikuoja.

Šiame darbe buvo susintetinti organometaliniai kompleksiniai CuSCN junginiai, kurių sintezei buvo panaudoti skirtingų substitucijų piridinių, pirolidinių, morfolinų, piperidinių, chinolinų bei imidazolų ligandai. Gauti prekursoriai pasižymi santykinai žema terminio skilimo temperatūra ir kaitinant sluoksnio formavimo metu suyra (**1 pav.**), liekant grynam CuSCN.



**1 pav.** CuSCN sluoksnio formavimas sukamojo liejimo ir kaitinimo būdu

Organometalinio kompleksinio junginio tirpalas yra užlašinamas ant norimo substrato ir sluoksnis padengiamas sukamojo liejimo būdu. Kaitinant suformuotą plėvelę atitinkama temperatūra, junginys skyla ir organinė dalis lėtai išgaruoja, liekiant grynam CuSCN sluoksniui.

Geriausiu tirpumu pasižymėjo imidazolų ligandus turintys junginiai – jie buvo panaudoti tolimesniems sluoksnių formavimo ir identifikavimo tyrimams.

### **Literatūra**

1. Nazeeruddin MK. In retrospect: twenty-five years of low-cost solar cells. *Nature* 2016, 538 (7626), 463-464.
2. Green MA. Third generation photovoltaics: ultra-high conversion efficiency at low cost. *Prog Photovoltaics Res Appl.* 2001, 9(2), 123–135.
3. Smith DD, Cousins PJ, Masad A, Waldhauer A, et.al. Generation III high efficiency lower cost technology: Transition to full scale manufacturing. *Proc. 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (PVSC)* 2012, 001594-001597.
4. Wang R, Mujahid M, Duan Y, Wang ZK, Xue J, Yang Y. A review of perovskites solar cell stability. *Adv. Funct. Mater.* 2019, 1808843.
5. Chen J, Park NG. Inorganic Hole Transporting Materials for Stable and High Efficiency Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C.* 2018, 122 (25), 14039–14063.
6. Krüger J, Plass R, Cevey L, Piccirelli M, Grätzel M, Hach U. High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 2085–2087.
7. Arora N, Dar MI, Hinderhofer A, Pellet N, Schreiber F, et.al. Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%. *Science* 2017, 358 (6364), 768-771.

# THERMAL CHARACTERISTICS OF 1,8-NAPHTHALIMIDE BASED DERIVATIVES

Naveen Masimukku<sup>1</sup>, Dalius Gudeika<sup>1</sup>, Juozas Vidas Grazulevicius<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kaunas University of Technology, Department of Polymer Chemistry and technology.  
Radvilenu plentas 19, LT-50254, Kaunas, Lithuania  
[naveen.masimukku@ktu.edu](mailto:naveen.masimukku@ktu.edu)

## **Introduction**

Organic light emitting diode (OLED) technology came over Light emitting diode (LED) and Liquid crystal display (LCD) and this OLED technology creates new ways to reduce the operating voltage with phenomenal improvement in bright light output and efficiency [1]. OLEDs are most trustworthy and genuine technology for future use in flat panel displays, curved and wearable displays television screen, displays at airport and railways due to its efficiency, brightness, flexibility light weight, fast response time wide viewing angle (up to 160 degrees) and low manufacturing cost [2], these diverse features made OLED technology unique and therefore it grabs manufactures and scientist's interest. External quantum efficiencies (EQEs) of Thermally activated delayed fluorescence (TADF) Organic light emitting diodes (OLEDs) have been rapidly boosting in past few years [3]. So far, considerable progress has been achieved in EQEs of blue and green TADF OLEDs, in contrast, the development of high-efficiency orange-to-red TADF OLEDs with electroluminescence (EL) peak wavelength longer than 580 nm remains far behind, Up to now, there are only few reports of relatively efficient orange-red TADF emitters [4]. For example, Adachi and co-workers developed an orange-red TADF emitter, based on triphenylamine units and an heptazine core achieved EQE of 17.5% with an emission peak of 610 nm [5]. However, the highest EQEs of orange-red TADF OLEDs are less significantly to those of blue and green TADF OLEDs. Consequently, new efficient orange-red TADF emitters are highly demanded to fill in the gaps. The slow development of efficient orange-to-red TADF emitters is associated with numerous strict molecular design considerations and corresponding difficulties. Naphthalimide acceptor-donor molecular design is suitable for development of orange-to-red TADF emitters.

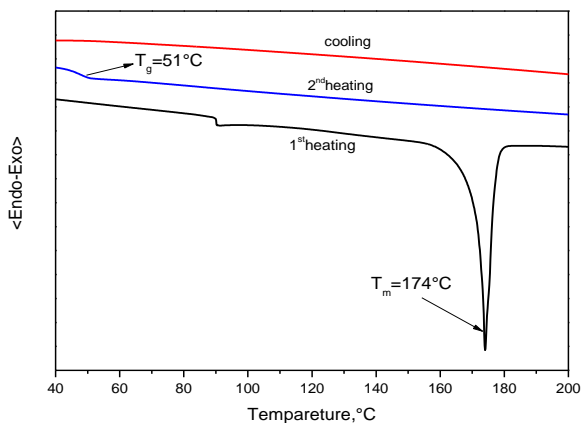
## **Investigation object and methods**

Naphthalimide substituted compounds have been employing and using in polymer-based OLEDs and this compound are capable class of electron-deficient organic emissive materials and they have high electron affinities. 1,8-Naphthalimide substituted compounds are good materials for use as a n-type material, because they have wide energy gaps, low reduction potentials and the substitution of electron donating groups at 4<sup>th</sup> position of 1,8-naphthalimide can have high fluorescent quantum yields. 1,8-Naphthalimide moiety is widely used as strong acceptor sub unit for making orange and red featured electroluminescent (EL) OLEDs. Three ambipolar compounds containing 1,8-naphthalimide fragments were synthesized named as MN-A, B and C. The structures of synthesized compounds were confirmed by <sup>1</sup>H NMR, IR spectroscopies and mass spectrometry. Thermal characterisation of synthesized

compounds MN-A,B and C were investigated by the differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).

## **Results and Discussion**

The synthesized three naphthalimide based compounds that were observed as a change in thermal properties due to the change in molecular structure of different donor moieties. The values of decomposition temperatures ( $T_d$ ) at which the initial loss of weight (5%) was observed. Compounds MN-A,B, and C exhibits high thermal stability with 5% weight loss temperature ranging from 370°C to 395°C. Compounds MN-A and B showing similar melting points 176°C and 174°C whereas compound MN-C shows high melting point 214°C.



**Figure.1** DSC spectra of a compound **MN-B**

After first heating scan melts are formed, by cooling from the melts relatively medium range of glass transition temperature (51-94°C) were observed. All compounds show similar transitions and could be transformed into glassy state for the preparation of thin amorphous layer on substrates. The DSC thermograms of final compound MN-B are shown in **Fig 1** as an example. In the first heating scan the crystalline sample of MN-B melted at 174°C and formed glass upon cooling, when the amorphous sample was heated in the second time, the glass-transition was observed at 51°C.

## **Conclusions**

Thermal characteristics of three 1,8-naphthalimide derivatives were analysed. The three compounds MN-A,B and C exhibits high thermal stability. Highest melting point ( $T_m$ ) 214°C observed for MN-C compound and highest glass transition temperature ( $T_g$ ) 94°C highest thermal decomposition temperature ( $T_d$ ) 395°C observed for MN-A compound.

## **References**

- [1] B. N. Patel, M. Prajapati. A Modern Display Technology. IJSRP **6**, 1-2 (2014).
- [2]. N. Makarand, S. Rohith, B. Suvarna., Organic Light Emitting Diodes: Future of Displays. Icacact **137**, 12-13 (2016).

- [3] T. Miwa, S. Kubo, K. Shizu, T. Komino, C. Adachi, H. Kaji., Blue organic light-emitting diodes realizing external quantum efficiency over 25% using thermally activated delayed fluorescence emitters, *Nature* **7**, 1-2 (2017).
- [4] S. Luo, J. Lin, J. Zhou S, Luo, J. Lin, J. Zhou, Y. Wang, X. Liu, Y. Huang, Z. Lu, C. Hu., Novel 1,8-naphthalimide derivatives for standard-red organic light-emitting device applications, *J. Mater. Chem. C* **3**, 5259-5261 (2015).
- [5] J. Li, T. Nakagawa, J. Macdonald, Q. Zhang, H. Nomura, H. Miyazaki, C. Adachi., High efficient organic light-emitting diode based on a hidden thermally activated delayed fluorescence channel in a heptazine derivative, *Adv. Mater* **25**, 3319-3320 (2013).

# BALTYMO IZOELEKTRINIO TAŠKO NUSTATYMAS NAUDOJANT SIDABRO NANODALELES

Arnoldas Matulevičius, Ingrida Bružaitė

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, 10221 Vilnius

[arnoldas.matulevicius@stud.vgtu.lt](mailto:arnoldas.matulevicius@stud.vgtu.lt)

## **Įvadas**

Pastaraisiais metais vis dar sparčiai vystosi nanobiotechnologijos. Šiai sričiai priskiriama dalelės ir objektai, kurių matmenys yra nuo 1 iki 100 nm. Dėl itin mažo dydžio šios dalelės pasižymi unikaliomis savybėmis ir funkcijomis, kuriomis galima valdyti medžiagų struktūrą ir elgseną atomų bei molekulių lygmenyje. Tinkamai modifikavus jų paviršių, beveik visos šios dalelės gali tapti biojutikliais, tiksliniais vaistų nešikliais, taip pat gali būti naudojamos mikroorganizmų bei vėžinių ląstelių aptikimui ir ligų diagnostikai. Norint sėkmingai integruoti baltymus į biojutiklius ar kompozicines medžiagas, yra svarbu įvertinti jų tirpumą įvairiuose tirpikliuose. Galimas reiškinys, atliekant baltymų tirpalų ir nanodalelių manipuliacijas, yra negrįžtama baltymų precipitacija. Dažniausiai baltymų precipitacija įvyksta baltymui esant jo izoelektriniame taške (pI). Baltymo pI – tai tokia pH vertė, kurioje jis neturi elektrinio krūvio ir yra nejudrus elektros lauke. Žinoti baltymo izoelektrinį tašką yra svarbu, nes tai leidžia spręsti apie tirpalo rūgštingumą, kuriam esant baltymas išliks tirpus, ir prognozuoti, kaip baltymas galėtų sąveikauti su kitomis medžiagomis [1]. Dabartiniai metodai naudojami izoelektrinio taško nustatymui, pvz., izoelektrinis fokusavimas, reikalauja palyginti didelio baltymų kiekio, o jie nėra pigūs [2].

Sidabro nanodalelėmis susidomėta dėl jų lengvos sintezės cheminiais ir šiuo metu plačiai tiriamais biologiniais metodais, paprastų paviršiaus modifikavimo būdų, biologinio suderinamumo su ląstelėmis ir audiniais bei paviršiaus plazmonų rezonanso. Šios nanodalelės ir jų produktai yra vis dažniau naudojami žmonių kasdieniniame gyvenime. Dėl plataus pritaikymo atsirado poreikis jas panaudoti ir makromolekulių, t. y. baltyminių struktūrų, tyrimuose, pvz., izoelektrinio taško nustatyme, kas ir lėmė šio tiriamojo darbo temą.

Metodas, baltymų izoelektrinio taško radimui, yra paremtas nanodalelių ir baltymų elektrostatine bei hidrofobine sąveika. Prisijungimui yra svarbios fizikinės ir cheminės baltymo molekulės savybės, tokios kaip krūvis, molekulinė masė, hidrofobiškumo laipsnis ir laisvos amino rūgščių liekanos [3].

Darbo tikslas: panaudoti sidabro nanodaleles baltymo izoelektrinio taško nustatymui. Šiam tyrimui atlikti buvo nuspręsta pasirinkti ribonukleazę A. Ribonukleazė A yra fermentas, katalizuojantis ribonukleino rūgščių hidrolizę RNR grandinėje ir skaidantis ją į mažesnius fragmentus. Tai yra nedidelė baltymo molekulė, sudaryta iš 124 tarpusavyje susijungusių aminorūgščių. Ribonukleazės A molekulinė masė yra 13686 Da. [4].

## **Tyrimo objektas ir metodika**

*Tyrimo objektas* – sidabro nanodalelės ir ribonukleazė A.

*Sidabro nanodalelių cheminė sintezė*

Sidabro nanodalelių sintezė yra atliekama Lee-Meiselio metodu, kuris yra pagrįstas sidabro nitrato redukcija trinitrio citratu. Veikiant aukštai temperatūrai, trinitrio citratas veikia ne tik kaip reduktorius, bet ir kaip stabilizatorius, dėl kurio yra sumažinama nanodalelių agregacija tirpale. Į stiklinį indą su 100 ml dejonizuoto vandens yra pridėdama 1,7 ml 1 % sidabro nitrato  $\text{AgNO}_3$  vandeninio tirpalo. Tirpalas yra kaitinamas maišant iki užvirimo. Į verdantį tirpalą yra pridėdama 2 ml 1 % trinitrio citrato  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , kas minutę lašinant po 0,67 ml. Mišinys yra kaitinamas kol tirpalas tampa geltonu. Spalvos pasikeitimas yra skiriamasis įvykusios sidabro nanodalelių sintezės požymis. Sidabro nanodalelių koloidinis tirpalas yra laikomas šaldytuve (4–5 °C temperatūroje).

*Sidabro nanostruktūrų tyrimas*

*Spektrofotometriniai matavimai*

Sidabro nanodalelių koloidinio tirpalo spektrofotometriniai matavimai yra atliekami UV-Vis spektrofotometru, 320–800 nm bangos ilgių intervale. Tyrimams yra naudojamos kvarcinės kiuvetės, kurių optinio kelio ilgis 10 mm. Gauti tyrimo duomenys yra apdorojami kompiuterine programa „Microsoft Excel 2010“.

#### *Peršviečianti elektroninė mikroskopija*

Sidabro nanodalelių dydžio ir formos tyrimas peršviečiančios elektroninės mikroskopijos metodu buvo atliktas peršviečiančiu elektroniniu mikroskopu „MORGAGNI 268“. Greitinanti įtampa 72 keV. Sidabro nanodalelių vaizdai gauti 200 keV laukuose. Sidabro nanodalelių mėginiai, naudojant ultragarso vonelę, yra disperguojami etanolyje, paskui centrifuguojami. Supernatanto lašas yra užnešamas ant anglinė membrana padengto varinio tinkliuko ir džiovinamas naudojant infraraudonųjų spindulių lempą.

#### *Dinaminė šviesos sklaida*

Sidabro nanodalelių dydis charakterizuojamas Zetasizer Nano-ZS analizatoriumi. Matavimai atliekami  $25 \pm 0.1$  °C temperatūroje, naudojant termostatinę kvarcinę kiuvetę, kurios optinio kelio ilgis yra 10 mm. Analizatorius yra sudarytas iš 4 mW He-Ne lazerio, turinčio 633 nm bangos ilgį, ir fotodiodų detektorių. Koloidinių dalelių dydis yra matuojamas  $173^\circ$  kampų. Dinaminės šviesos sklaidos matavimams sidabro nanodalelių koloidinis tirpalas yra nufiltruotas per vakuuminį filtrą, kurio akučių dydis 0,20 nm.

#### *pH įtakos sidabro nanodalelių koloidinio tirpalo optinėms savybėms tyrimas*

Paruošiami skirtingų pH (6,0–10,0) terpių sidabro nanodalelių (AgNd) tirpalai. pH terpei pakeisti iki reikiamos reikšmės naudojamas 0,1 M koncentracijos NaOH tirpalas. AgNd tirpalo spektrofotometriniai matavimai atliekami 320–800 nm bangos ilgių intervale. Gauti tyrimo duomenys yra apdorojami kompiuterine programa „Microsoft Excel 2010“.

#### *pH įtakos ribonukleazės A aktyvumui tyrimas*

Stebėta pH įtaka ribonukleazės A aktyvumui. Naudojamas 0,1 M koncentracijos NaOH tirpalas pH terpei pakeisti nuo 4,4 iki 11,0. Ribonukleazės A tirpalo spektrofotometriniai matavimai atliekami 250–400 nm bangos ilgių intervale.

#### *Sidabro nanodalelių ir ribonukleazės A konjugatų stabilumo nuo tirpalo pH tyrimas*

10 ml ribonukleazės A sumaišyta su 3 ml citratinio sidabro nanodalelių koloidinio tirpalo. Tirpalas maišomas, kol tampa homogeniškas. pH terpei pakeisti iki reikiamos reikšmės naudojamas 0,1 M koncentracijos NaOH tirpalas. Tirpalų spektrofotometriniai matavimai atliekami 320–800 nm bangos ilgių intervale.

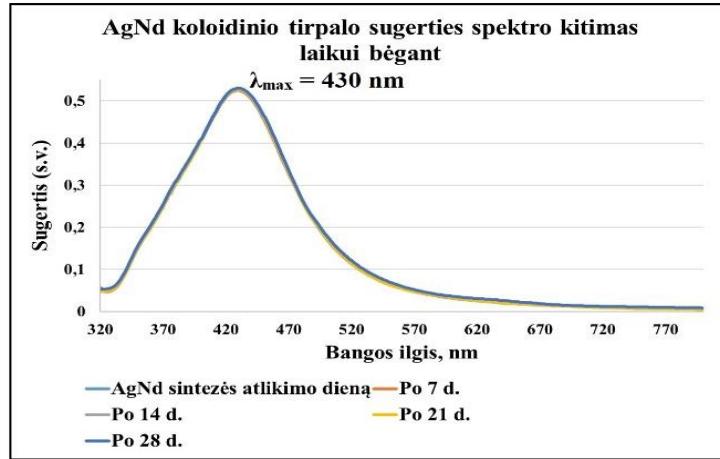
#### *Ribonukleazės A izoelektrinio taško nustatymas, panaudojant sidabro nanodalelių tirpalą*

Paruošiami skirtingų pH (9,0–9,1) terpių ribonukleazės A-AgNd tirpalai. pH terpei pakeisti iki reikiamos reikšmės naudojamas 0,1 M koncentracijos NaOH tirpalas. Tirpalų spektrofotometriniai matavimai atliekami 920–1100 nm bangos ilgių intervale.

### **Rezultatai ir jų aptarimas**

#### *Sidabro nanodalelių UV-Vis spektrofotometriniai matavimai*

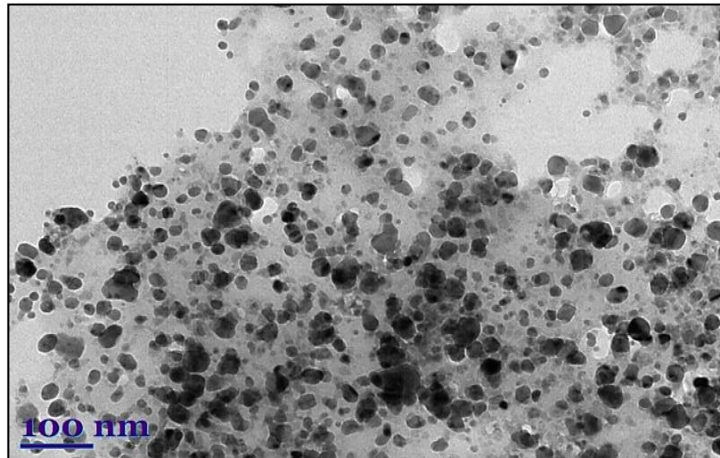
Sidabro nanodalelės buvo susintetintos „šlapiosios“ cheminės sintezės metodu, redukuojant  $\text{AgNO}_3$  trinitratu citratu (žr. sintezės metodikos skyrių). Spektrofotometriniai matavimai atlikti sidabro nanodalelių formavimosi tirpale metu. Tyrimas atliktas kambario temperatūroje. AgNd UV-Vis sugerties spektrų kitimas laike pavaizduotas 1 paveiksle. UV-Vis spektrofotometriniai matavimai rodo, kad sugerties juostos maksimumo smailė, atsiradusi dėl paviršiaus plazmonų rezonanso, yra ties 430 nm bangos ilgiu (1 pav.). Laikui bėgant sugerties smailės padėtis nekinta, todėl galima daryti išvadą, kad buvo gauti stabilūs sidabro nanodariniai. Literatūros šaltiniuose rasta, kad sugerties juostos maksimumo smailė dėl paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinio UV-Vis sugerties spektre atsiranda ties 431,5 nm bangos ilgiu, kai tirpale formuojasi 60 nm dydžio nanodalelės [5].



**6 pav.** Sidabro nanodalelių, susintetintų Lee-Meiselio metodu, sugerties spektrų kitimas laikui bėgant.

*Sidabro nanodalelių formos ir dydžio tyrimas peršviečiančiu elektroniniu mikroskopu*

Siekiant nustatyti susintetintų sidabro nanodalelių dydį ir formą, buvo atliktas tyrimas peršviečiančiu elektroniniu mikroskopu. Tyrimo rezultatai yra pateikti 2 paveiksle.



**7 pav.** Sidabro nanodalelių, susintetintų Lee-Meiselio metodu, tyrimas peršviečiančiu elektroniniu mikroskopu.

Gautame vaizde matyti, kad formavosi įvairaus dydžio daugiabriaunės ir taip pat ovalo formos sidabro nanodalelės. Vertinant AgNd dydį matyti, kad daugiausiai yra mažesnių nei 10 nm dydžio ovalo formos dalelių. Taip pat galima pastebėti, kad didžiausios (~50–80 nm) sidabro nanodalelės paprastai yra daugiabriaunės.

*Sidabro nanodalelių dydžio nustatymas dinaminės šviesos sklaidos metodu*

Dinaminės šviesos sklaidos tyrimas – tai vienas iš geriausiai žinomų metodų nanodalelių dydžio charakterizavimui skystyje. Šis metodas leidžia matuoti dalelių dydį pagal jų branduolį, paviršiaus struktūrą ir dalelių koncentraciją tirpale. Buvo atlikti 3 atskiri bandymai, kurie buvo pakartoti po 3 kartus, kad susiformavusių sidabro nanodalelių dydis būtų įvertintas kuo tiksliau. Tyrimo rezultatai yra pateikti 1 lentelėje.

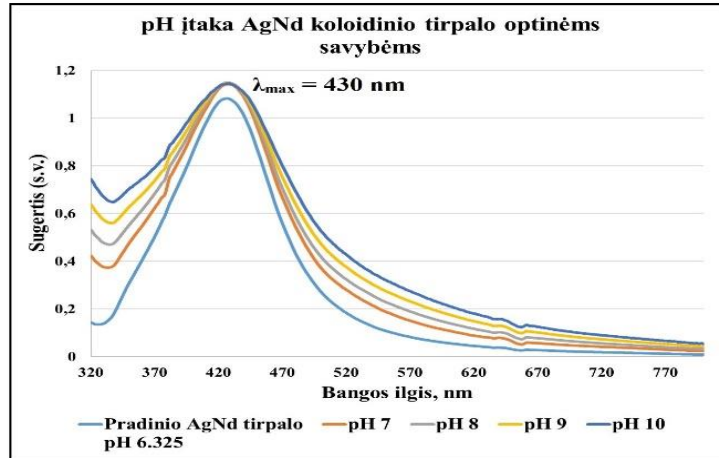
**3 lentelė.** Mažiausių ir didžiausių sidabro nanodalelių, esančių koloidiniame tirpale, dydis.

Bandymo Nr.	Mažiausių tirpale esančių sidabro nanodalelių skersmuo, nm		Didžiausių tirpale esančių sidabro nanodalelių skersmuo, nm	
1 bandymas	11,12±0,38		80,63±0,28	
2 bandymas	11,42±0,40		81,66±0,25	
3 bandymas	10,99±0,46		79,56±0,31	

Iš pateiktų duomenų matome, kad cheminiu metodu susintetintų sidabro nanodalelių dydis yra ~11 nm bei ~80 nm.

*pH įtakos sidabro nanodalelių koloidinio tirpalo optinėms savybėms tyrimas*

Siekiant įvertinti sidabro nanodalelių optinių savybių kitimą priklausomai nuo tirpalo pH, buvo atlikti sidabro nanodalelių koloidinio tirpalo spektrofotometriniai matavimai UV-Vis spektrofotometru, 320–800 nm bangos ilgių intervale. Rezultatai yra pateikti 3 paveiksle.

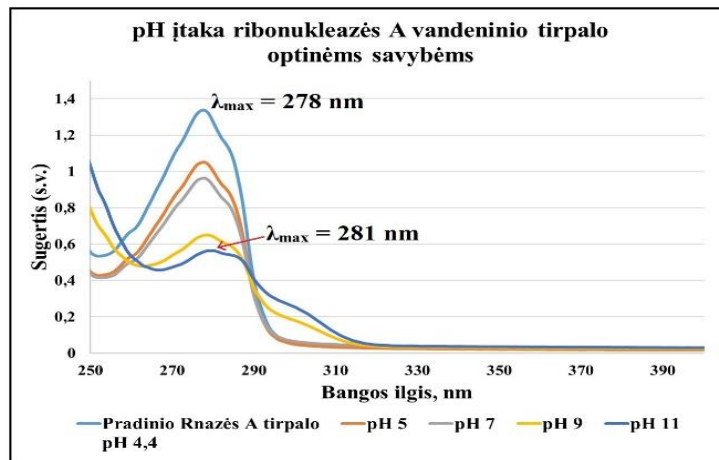


**3 pav.** Sidabro nanodalelių koloidinio tirpalo sugerties spektrų kitimas priklausomai nuo tirpalo pH.

Didinant sidabro nanodalelių koloidinio tirpalo pH nuo 6 iki 10, dėl paviršiaus plazmonų rezonanso atsiradusios sugerties juostos maksimumo smailės padėtis nekinta. Vadinasi, trinitratro citratas sidabro nanodalelių sintezėje atlieka stabilizatoriaus vaidmenį.

*pH įtakos ribonukleazės A vandeninio tirpalo optinėms savybėms tyrimas*

Ribonukleazė A artimojo ultravioleto srityje turi sugerties spektro smailę, todėl buvo stebėtas baltymo tirpalo sugerties spektro kitimas nuo tirpalo pH.

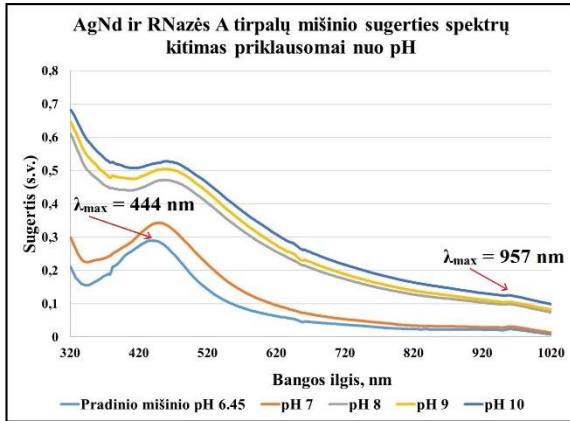


**4 pav.** Ribonukleazės A vandeninio tirpalo sugerties spektrų kitimas priklausomai nuo tirpalo pH.

Baltymo sugeriamos šviesos spektro intensyvumas mažėja keliant pH, o pasiekus pH 9,0 ir 11,0 sugerties spektras artimo ultravioleto srityje šiek tiek paplatėja ir pasislenka į ilgesnių bangų pusę. Iš šių duomenų galima daryti išvadą, kad šarminėje terpėje ribonukleazės A karboksilinės (esančios baltymo išorėje) grupės yra deprotonizuojamos (-COO<sup>-</sup>), keičiasi aminorūgščių (baltymo) jonizacijos laipsnis – įgauna neigiamą krūvį ir λ<sub>max</sub> pasislenka į ilgesnių bangų pusę.

*Sidabro nanodalelių ir ribonukleazės A konjugatų stabilumo nuo tirpalo pH tyrimas*

Buvo įvertintas sidabro nanodalelių ir ribonukleazės A tirpalų mišinio optinių savybių kitimas priklausomai nuo reakcijos mišinio pH. Pasirinktas pH intervalas nuo 6 iki 10 ir keičiamas kas 1 pH vienetą. Sugerties spektrų kitimas nuo pH pavaizduotas 5 paveiksle.



**5 pav.** Sidabro nanodalelių ir ribonukleazės A tirpalų mišinio sugerties spektrų kitimas priklausomai nuo pH.

Įpylus į AgNd dalelių koloidinį tirpalą ribonukleazės A tirpalą, sugerties spektras pasikeičia: pagrindinė sugerties smailė, atsiradusi dėl paviršiaus plazmonų rezonanso, paplatėja ir pasislenka į ilgesniųjų bangų pusę, t. y. raudonos spektro srities pusę. Taip pat atsiranda papildoma sugertis prie tam tikrų pH reikšmių raudonojo spektro srityje, tačiau bendras sugerties spektras išlieka toks pats.

*Ribonukleazės A izoelektrinio taško nustatymas, panaudojant sidabro nanodalelių tirpalą*

Norint rasti tikslią ribonukleazės A izoelektrinio taško reikšmę, tyrimai atliekami 920-1100 nm bangos ilgių intervale, tirpalo terpei esant nuo pH 9,0 iki 9,1. Ties 957 nm bangos ilgiu ir pH reikšmei esant 9,06 pastebimas sugerties padidėjimas, o ties pH 9,08 staigus kritimas, kuris sustoja pasiekus pH 9,11, o vėliau kinta nežymiai. Rezultatai pateikti 6 paveiksle.

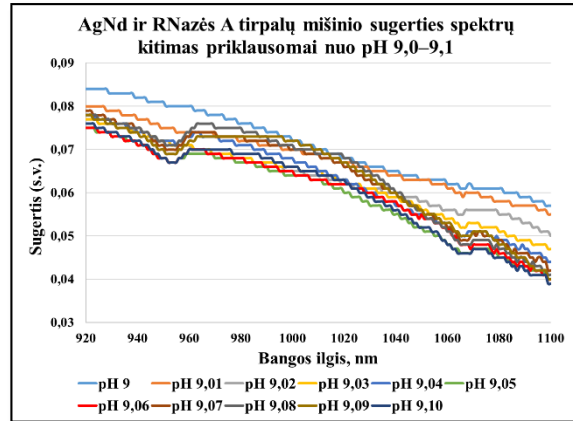
Remiantis išanalizuota literatūra ir gautais tyrimo rezultatais (5–6 pav.) galima daryti išvadą, kad sugerties intensyvumo kritimas atsiranda dėl klasterių baltymas-metalo nanodalelės suirimo, t. y. baltymas praranda teigiamą krūvį, ir jo teigiamų ir neigiamų krūvių suma tampa lygi nuliui.

**Išvados**

1. Naudojant „šlapios“ cheminės (trinatrio citratą) sintezės metodiką, susintetintos didelio optinio tankio sidabro nanodalelės. Tai patvirtino pasikeitusi tirpalų spalva nuo baltos iki geltonos.
2. Naudojant UV-Vis spektroskopiją, dinaminės šviesos sklaidos metodą ir peršviečiančią elektroninę mikroskopiją nustatyta, kad AgNd, susintetintų cheminiu būdu, dydis siekia 11–80 nm ir nanodalelės turi ovalo bei daugiabriaunę formas. Nustatyta, kad kintant aplinkos pH nuo 6 iki 10, AgNd sugerties juosta, atsiradusi dėl paviršiaus plazmonų rezonanso, pasislenka nežymiai.
3. Sidabro nanodalelės buvo panaudotos ribonukleazės A izoelektrinio taško radimui. Nustatyta, kad AgNd-ribonukleazės A tirpalų mišinys, esant aplinkos pH nuo 6 iki 10, duoda dvi sugerties juostas ties 444 nm ir 957 nm bangos ilgiu. Nustatytas ribonukleazės A izoelektrinis taškas, kuris yra 9,08.

**Literatūra**

1. P. G. Righetti, Determination of the isoelectric point of proteins by capillary isoelectric focusing, *Journal of Chromatography A* 1037(1–2): 491–499 (2004).
2. G. C. Walker, Nanobiotechnology: Net charge of trace proteins, *Nature Nanotechnology* (2016).
3. S. Makumire, Evaluation of the effects of gold nanoparticles (AuNPs) on protein folding in *Escherichia coli*. 1–99 (2014).
4. R. T. Raines, Ribonuclease A, *Chemical Reviews* 98(3): 1045–1066 (2002).
5. D. Paramelle, A Sadvoy, S. Gorelik, P. Free, J. Hobley, D. G. Fernig, A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. *Analyst* 139(19): 4855–4861 (2014).



**6 pav.** Sidabro nanodalelių ir ribonukleazės A tirpalų mišinio sugerties spektrų kitimas priklausomai nuo pH 9,0–9,1.

# ELEKTROCHROMINIS BIOLOGINIS URĖJOS JUTIKLIS

Giedrė Medvikytė<sup>1</sup>, Povilas Virbickas<sup>2</sup>, vadovė doc. dr. Aušra Valiūnienė<sup>3</sup>

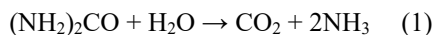
Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko g. 24, Vilnius 03225  
[giedre.medvikyte@gmail.com](mailto:giedre.medvikyte@gmail.com)

## Įvadas

Urėja –  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  – vienas svarbiausių inkstų funkcijos rodiklių: urėja sintetinama kepenyse ir yra galutinis amoniako produktas, susidarantis dėl baltymų ir kitų azoto turinčių produktų skilimo [1]. Žmogaus organizme, urėjos apykaitos metu, urėja iš kepenų išskiriama į kraują, kur gali būti nustatoma klinikinės analizės metu. Urėjos koncentracija kraujo serume naudojama diabeto dinamikos stebėjimui, inkstų nepakankamumo ir kepenų funkcijos sutrikimams nustatyti [2]. Sveikų asmenų kraujo serume urėjos koncentracija yra iki 8,3 mM [3].

Tam tikrų medžiagų gebėjimas keisti savo savybes (pralaidumą, atspindį, absorbciją) esant įtampai, vadinamas elektrochromizmu [4]. Elektrochromizmas sąlyginai retai naudojamas jutiklių kūrime [5]. Yra žinoma, kad didėjant amonio jonų koncentracijai tirpale, keičiasi Berlyno mėlynojo redukcijos potencialas ir optinės savybės, vyksta elektrochrominis Berlyno mėlynojo perėjimas į Berlyno baltąjį [6].

Ureazės katalizuojamos urėjos hidrolizės reakcijos metu išsiskiria amoniakas kuris vandeniuose tirpaluose yra pusiausvyroje su amonio jonais (lygtis 1). Amonio jonai gali būti nustatomi panaudojant Berlyno mėlynojo elektrochromines savybes [6].



## Darbo tikslas

Sukurti elektrochrominį urėjos biologinį jutiklį, tam panaudojant Berlyno mėlynojo elektrochrominį atrankumą amonio jonams.

## Tyrimo objektas ir metodika

Berlyno mėlynasis elektrochemiškai nusodintas iš 1 mM  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1mM  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ir 100 mM HCl tirpalo mišinio ant stiklo plokštelės (IDAO) padengtos indžiu legiruotu alavo oksidu. Nusodinus Berlyno mėlynojo dangą, atliekamas jos elektrochemis stabilizavimas 0,1 M KCl ir 0,1 M HCl tirpale, taikant ciklinės voltamperometrijos metodą [6].

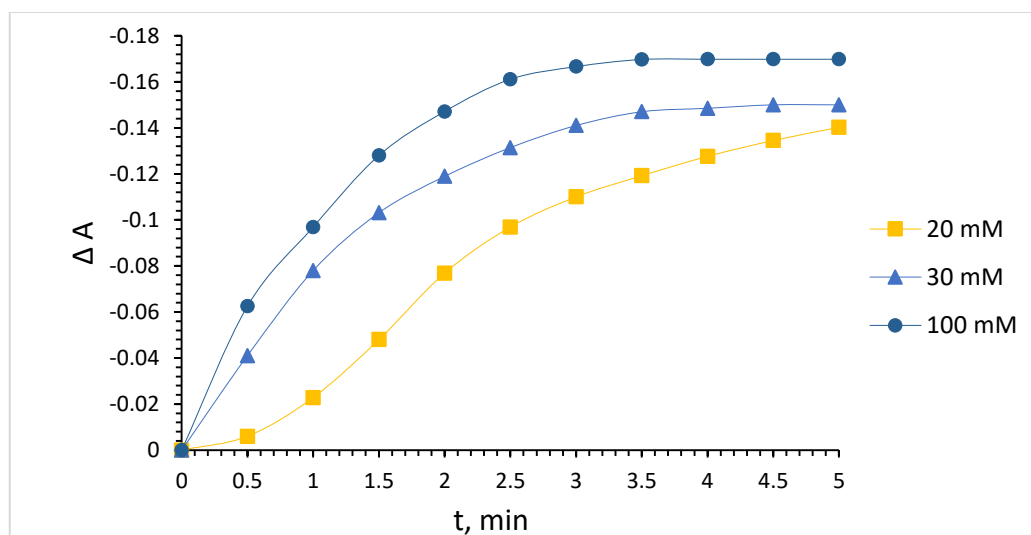
Ureazės imobilizavimas atliktas ant elektrochemiškai stabilizuotos Berlyno mėlynojo dangos užlašinant 10  $\mu\text{l}$  20  $\text{mg ml}^{-1}$  ureazės tirpalo fosfatiniame buferyje. Išdžiūvus fermento tirpalui, ureazė fiksuota laikant jutiklį virš gliutaro aldehido garų.

Urėjos analizė elektrochrominiu biologiniu jutikliu remiasi anksčiau nustatytu Berlyno mėlynojo optiniu atsaku – blukimu – į amonio jonus suteikus Berlyno mėlynuoju padengtai IDAO plokštei 0,2 V ( $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$ ) potencialą [6].

Tyrimas atliktas 0,01 M fosfatiniame buferiniame tirpale, į kurį buvo lašinamas urėjos tirpalas, pasiekiant 3, 5, 7, 20, 30, 100 mM urėjos koncentracijas. Po urėjos įlašimo 5 min., registruojant signalą kas 30 s, stebėtas jutiklio absorbcijos spektro kitimas (mažėjimas), iš kurio vėliau sudaryta kalibracinė kreivė, nusakanti absorbcijos maksimumo pokyčio priklausomybę nuo urėjos koncentracijos tirpale. Tarp urėjos tirpalų tyrimų biojutiklis regeneruotas palaikant jį 1 min fosfatiniame buferiniame tirpale.

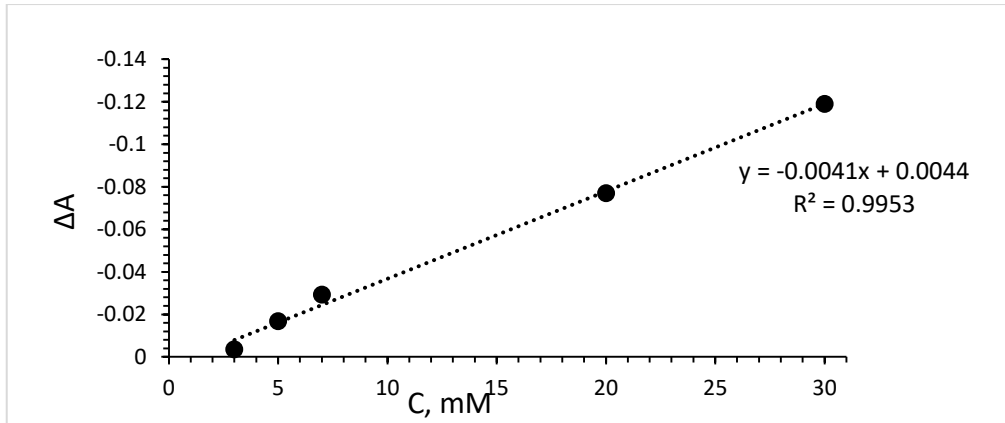
## Rezultatai ir jų aptarimas

Tiriant urėjos tirpalus, naudojant elektrochrominį biologinį urėjos jutiklį, gautas Berlyno mėlynojo absorbcijos maksimumo ( $\Delta A$ ) kitimas – mažėjimas – laike. Dėl fermentinės reakcijos greičio priklausomybės nuo urėjos koncentracijos, tiriant mažesnės koncentracijos urėjos tirpalus, dangos išblukimas vykdavo lėčiau, o didesnės koncentracijos – greičiau (1 pav.).



**1 pav.** Absorbcijos maksimumo pokyčio ( $\Delta A$ ) priklausomybė nuo urėjos koncentracijos, tiriant 20 mM, 30 mM ir 100 mM urėjos tirpalus elektrochrominiu biologiniu urėjos jutikliu.

Registruojant absorbcijos maksimumo pokytį 2 – ają minutę nuo urėjos įlašimo į tirpalą, absorbcijos maksimumo pokytis koreliavo su urėjos koncentracija buferiniame tirpale 3 – 30 mM urėjos koncentracijų intervale (2 pav.). Elektrochrominis biologinis urėjos jutiklis reagojo ir į platesnį koncentracijų intervalą, tačiau nebuvo stebima tiesinė priklausomybė.



**2 pav.** Berlyno mėlynojo absorbcijos maksimumo priklausomybė nuo urėjos koncentracijos tirpale.

Gavus absorbcijos pokyčio priklausomybės nuo urėjos koncentracijos tirpale reikšmes, įvertintas urėjos jutiklio jautrumas skirtingoms urėjos koncentracijoms (1 lentelė). Nustatyta, kad urėjos jutiklis jautriausias 7 - 30mM koncentracijos intervale.

**1 lentelė.** Elektrochrominio biologinio urėjos jutiklio priklausomybė nuo urėjos koncentracijos tirpale.

C, mM	Jautrumas $\Delta A \text{ mM}^{-1}$
3	0,001
5	0,003
7	0,004
20	0,004
30	0,004

## Išvados

Darbo metu suformuotas elektrochrominis biologinis urėjos jutiklis, pasižymintis tiesine nustatymo sritimi nuo 3 iki 30 mM urėjos koncentracijų intervale ( $R^2 = 0,99527$ ). Didžiausią jautrumą ( $0,004 \Delta A \text{ mM}^{-1}$ ) jutiklis įgauna koncentracijų intervale nuo 7 iki 30 mM. Atsižvelgiant į tai, kad urėjos koncentracijos norma kraujyje yra iki 8,0 mM ir suaugusiesiems iki 8,3 mM, darbo metu suformuotas jutiklis turi potencialų pritaikymą urėjos diagnostikai kraujyje.

## Literatūra

[1] T. P. Velychko, O. O. Soldatkin, V. G. Melnyk, S. V. Marchenko, S.K. Kirdeciler, B. Akata, A. P. Soldatkin, A. V. El'skaya, S. V. Dzyadevych. *A Novel Conductometric Urea Biosensor with Improved Analytical Characteristic Based on Recombinant Urease Adsorbed on Nanoparticle of Silicalite*. *Nanoscale Research Letters*. 2016. doi: 10.1186/s11671-016-1310-3.

[2] C. Lai, P. J. S. Foot, J. W. Brown, P. Spearman. *A Urea Potentiometric Biosensor Based on a Thiophene Copolymer*. Biosensors. 2017. doi: 10.3390/bios7010013

[3] G. Zaleskis. *Pagrindinių laboratorinių tyrimų žinynas*. UAB „Standartų spaustuvė“. ISBN 978-9955-884-38-5.

[4] J. Velevska, M. Pecovska-Gjorgjevich, N. Stojanov, M. Najdoski. *Electrochromic Properties of Prussian Blue Thin Films Prepared by Chemical Deposition Method*. Internatiol Journal of Sciences: Basic and Applied Research. ISSN 2307-4531. p. 380-392 . 2016.

[5] M. A. Habib. *Electrochromism*. Electrochemistry in Transition. p. 51-62. 1992

[6] P. Virbickas, A. Valiūnienė, A. Ramanavičius. *Toward electrochromic ammonium ion sensor*. Electrochemistry Communications. 2018.

# TALIO PORFIRINO SINTEZĖ IR SAVEIKOS SU MIELIŲ LĄSTELĖMIS TYRIMAS

Viktorija Mickutė, Ingrida Bružaitė

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Chemijos ir bioinžinerijos katedra, Saulėtekio al. 11, LT-10223,  
Vilnius  
[viktorija.mickute@stud.vgtu.lt](mailto:viktorija.mickute@stud.vgtu.lt)

## Įvadas

Porfirinai ir metalo porfirinai yra vienos svarbiausių junginių klasių biochemijoje. Porfirinai atliko svarbias funkcijas sausumos evoliucijos metu, yra plačiai paplitę gyvajame pasaulyje ir gerai žinomi kaip svarbi tarpinė grandis kraujo, chlorofilo ir vitamino B12 sintezėje. Porfirinai yra makrocikliniai tetrapiroliniai junginiai, turintys gerą konjuguotą sistemą [1]. Porfirinai plačiai paplitę ne tik gamtoje, bet ir naudojami šiuolaikinėje biomedicinoje, dėl gerų optinių savybių. Porfirinai taikomi fotosensibilizuotoje navikų terapijoje, kurios tikslas naviko pažeistų audinių atskyrimas nuo sveikų audinių. Pagrindiniai biologinių audinių endogeniniai fotosensibilizatoriai – kolagenas ir elastinas lokalizavęsi skaiduliniam jungiamajame audinyje [2].

Dėl porfirinams būdingų priešvėžinių, antioksidantinių ir kitų savybių atsiranda poreikis vykdyti fundamentinius tyrimus, siekiant geriau suprasti porfirinų fotofizikinius, fotocheminius ir fotobiologinius vyksmus sąveikoje su eukariotinėmis ląstelėmis.

Vienas iš metalo porfirinų – ditalio(I)-5,10,15,20-tetra(4-fenilsulfonato) porfirinas (Tl<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub>) gali būti naudojama optiniuose jutikliuose, fotodinaminė terapija, fotokatalizėje, dirbtinių sistemų kompleksuose ir dirbtinėje fotosintezėje. Tokį panaudėjimą lemia ypatingos fotofizinės, fotocheminės ir redokso savybės [1]. Tl<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> yra geras fluorescencinis žymeklis, sužadinus mėlynos spalvos spinduliu pasižymi intensyvia fluorescencija. Norint taikyti Tl<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> būtina ištirti Tl<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> sąveiką su biologiniais objektais. Tam tikslu gali būti pasirenkamos mielių *Saccharomyces cerevisiae* ląstelės. Jos yra vienas plačiausiai naudojamų tyrimo objektų ir komercinių mikroorganizmų. Dėl visiško saugumo žmogui, paprasto kultivavimo, trumpo generacinio laiko mielės tapo populiariu mokslinių tyrimų objektu, plačiai naudojamu maisto pramonėje, farmacijoje, medicinoje.

Darbo tikslas – susintetinti ditalio(I)-5,10,15,20-tetra(4-fenilsulfonato) porfiriną ir ištirti šio vandeninio tirpalo fotofizikines ir fotochemines savybes, galimą agregacijos procesą ir fluorescenciją mielių *Saccharomyces cerevisiae* ląstelėse.

## Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimo objektas – Tl<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub>; mielių *Saccharomyces cerevisiae* ląstelių kultūra.

*Ditalio(I)-5,10,15,20-tetra(4-fenilsulfonato)porfirino sintezė*

Tl<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> sintezė yra atliekama naudojant TPPS<sub>4</sub> ir talio(I) sulfato (Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) vandeninius tirpalus.

Pradiniai tirpalai: *Tirpalas A*: TPPS<sub>4</sub> 1 mM koncentracijos vandeninis tirpalas, kurio pH = 2,8. *Tirpalas B*: Talio(I) sulfato 1 mM koncentracijos vandeninis tirpalas, kurio pH = 12.

TPPS<sub>4</sub> tirpalas (A) ruošiamas iš kristalinio mezo-5,10,15,20-tetra(4-sulfonatofenil) porfirino. Prieš naudojimą šis tirpalas buvo laikomas tamsoje, kad nesikeistų tirpalo rūgštingumas. Šio porfirino rūgštinės šarminės savybės susietos su porfirino makrociklo centre esančių azoto atomų gebėjimu prijungti ir atiduoti protonus. Esant neutraliai tirpalo terpei (pH = 7), molekulių šoninės SO<sub>3</sub><sup>-</sup> grupės yra jonizuotos. Talio(I) druskos tirpalas ruošiamas iš kristalinio talio(I) sulfato. Paruošto talio(I) sulfato druskos tirpalo koncentracija 1mM (pH=7,8). Į šį tirpalą dedama 4,3 ml KOH priedo, kol jo koncentracija taptų 1,5 mM (pH=11,75). Ruošiant talio(I) druskos tirpalą, jis šildomas, naudojant elektrinę plytelę. Tokiu būdu pagerinamas talio(I) sulfato tirpumas vandenyje.

Tl<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> (pH=9,4) sintezė vykdoma maišant TPPS<sub>4</sub> (pH=2,8) tirpalą, kurio koncentracija 3·10<sup>-3</sup> M su talio(I) druskos tirpalu santykiu 1:3.

#### *Tl<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> ir TPPS<sub>4</sub> sugerties ir fluorescencijos spektrų matavimas*

Tl<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> ir TPPS<sub>4</sub> tirpalų spektrofotometriniai matavimai atliekami UV-Vis spektrofotometru *Spectroquant Pharo100 M*, 320 – 800 nm bangos ilgių intervale. Tyrimams naudojamos kvarcinės kiuvetės, kurių optinio kelio ilgis 1 cm. Fluorescencijos ir fluorescencijos žadinimo spektrai matuojami kompiuterizuotu fluorimetru *Aminco Bowman su AB2 Luminescence Spectrometer Version 5.50 kompiuterine programa*. Fluorescencijos spektrai gauti žadinant bandinius ksenono lempa, monochromatoriumi parenkant bangos ilgį pagal sugerties spektrų intensyviausias vertes. Gauti duomenys apdorojami Microsoft Office 2010 Excel programa.

#### *Cirkuliarinio dichroizmo spektroskopija*

Porfirinų agregatams nustatyti naudojama cirkuliarinis dichroizmas. Tl<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> ir TPPS<sub>4</sub> cirkuliarinio dichroizmo matavimai atliekami naudojant spektropolarimetrą *J-720*. Tyrimai atliekami, naudojant 1 cm kvarcines kiuvetes. Jos įstatomos į spektropolarimetro kamerą, kurioje palaikoma 32 ± 0,2°C temperatūra, naudojant vandens vonią. Gauti duomenys apdorojami Microsoft Office 2010 Excel programa.

#### *Mielių ląstelių auginimas ir paruošimas elektroporacijai*

Mielių kultūros užsėjamos mėgintuvėliuose į skystą YEPD ir inkubuojama 180 rpm greičiu, esant 30 °C temperatūrai kol pasiekiamas 0,8 – 1,0 A optinis tankis. Užauginta naktinė ląstelių kultūra buvo skiedžiama, tiek kad optinis tankis būtų 0,3 O.V. ir dar inkubuojama termostate, kol optinis tankis pasiekia 0,6 O.V. Tuomet ląstelių suspensija įstatoma į šaltą vandenį 15 minučių, tam, kad ląstelės nustotų augti. Ląstelių suspensija centrifuguojama 2 min. 2000 aps./min. greičiu. Po centrifugavimo supernatantas nusiurbiamas, o mielės suspenduojamos su 500 μl steriliame šaltame vandenyje. Nucentrifuguotas supernatantas nusiurbiamas ir procedūra kartojama dar kartą. Po to nuplautų ląstelių suspensija yra suspenduojama su 500 ml 1M šaltu sorbitolio tirpalu, centrifuguojamos, supernatantas nusiurbiamas. Tada ląstelių suspensija suspenduojama su 500 ml 1M šaltu sorbitolio tirpalu. Toliau ląstelės laikomos ledo vonioje.

#### *Ląstelių elektroporacija*

Elektroporacijai paimama po 27 μl paruoštos ląstelių suspensijos, supilama į šešis mėgintuvėlius Eppendorfo mėgintuvėlius. Į kiekvieną mėgintuvėlį įpilama po 3 μl fluorescuojančio porfirino: į 1, 3 ir 5 mėgintuvėlius įpilama Tl<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub>, o į 2, 4 ir 6 – TPPS<sub>4</sub> ir švelniai sumaišoma. Mišinys patalpinamas į elektroporavimo kiuvetę su stačiakampio formos elektrodais. Kiuvetė yra sujunta su aukštos įtampos elektroporatoriumi. Ląstelių elektroporavimo elektrinių impulsų intensyvumas 3,5 kV/cm ir 7,5 kV/cm, impulsų trukmė 100 μs ir skaičius 2. Bandymai kartojami du kartus.

#### *Ląstelių fluorescencijos ir gyvybingumo tyrimas po elektroporacijos*

Po elektroporacijos mielių ląstelių suspensijos viena dalis išsėjama ant agarizuotos terpės (ląstelių gyvybingumui nustatyti), o kita dalis plaunama nuo elektroporacijos terpės ir stebima fluorescenciniu mikroskopu.

Mėginiai plaunami fosfatinio buferinio tirpalu (PBS). Ant objekcinio stikliuko užlašinama po 2 μl paruošto tirpalo ir analizuojamas fluorescenciniu mikroskopu OLYMPUS IX 51. Pradžioje fotografuojamos visos ląstelės matomos šviesos lauke. Fluorescencijai stebėti parenkami filtrai, atsižvelgiant į medžiagos sužadavimo ir emisijos bangų ilgius: TPPS<sub>4</sub> žadinimo maksimumas, λ<sub>ex</sub> = 410 nm; emisijos maksimumas λ<sub>em</sub> = 644 nm; emisijos spalva – raudona, Tl<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> žadinimo maksimumas, λ<sub>ex</sub> = 431 nm; emisijos maksimumas λ<sub>em</sub> = 610 nm; emisijos spalva – raudona.

Kita dalis elektroporuotų ląstelių suspensijos praskiedžiamos ~1·10<sup>-4</sup>. Tada išsėjamos ant agarizuotos YEPD terpės. Auginama 48 valandas 30 °C temperatūroje. Po inkubavimo įvertinamas ląstelių gyvybingumas:

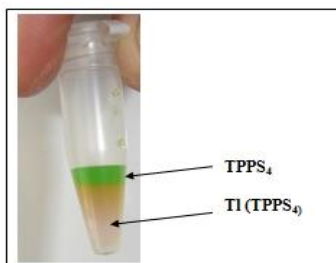
$$M = A \cdot 10^n \cdot 10$$

čia M – gyvų ląstelių skaičius 1ml, A – kolonijų skaičius lėkštelėje, 10<sup>n</sup> – skiedimo koeficientas, 10 – išsėta 0,1 suspensijos.

## Darbo rezultatai ir jų aptarimas

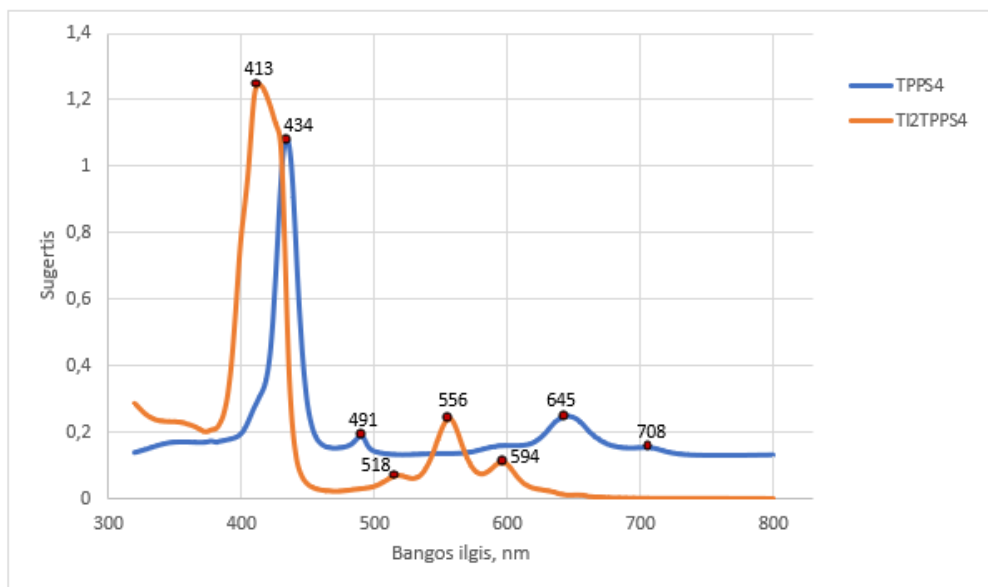
### *Ditalio(1)-5,10,15,20-tetra(4-sulfonatofenil) porfirino sintezė*

Tirpalų TPPS<sub>4</sub> ir Ti<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nemišant, talio druskos tirpalas nusėda ant mėgintuvėlio dugno ir dėl difuzijos reakcija palaipsniui pereina į visą mėgintuvėlio tūrį. Savaiminis procesas vyksta lėtai ir kambario temperatūroje tirpalas sureaguoja pilnai valandų bėgyje. Tirpalo vaizdas pateiktas 1 paveiksle.



**1 pav.** TPPS<sub>4</sub> porfirino ir Ti<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalų reakcijos dinamika dėl difuzijos

### *Porfirinų spektrofotometrinės ir fluorescencijos spektroskopijos tyrimai*

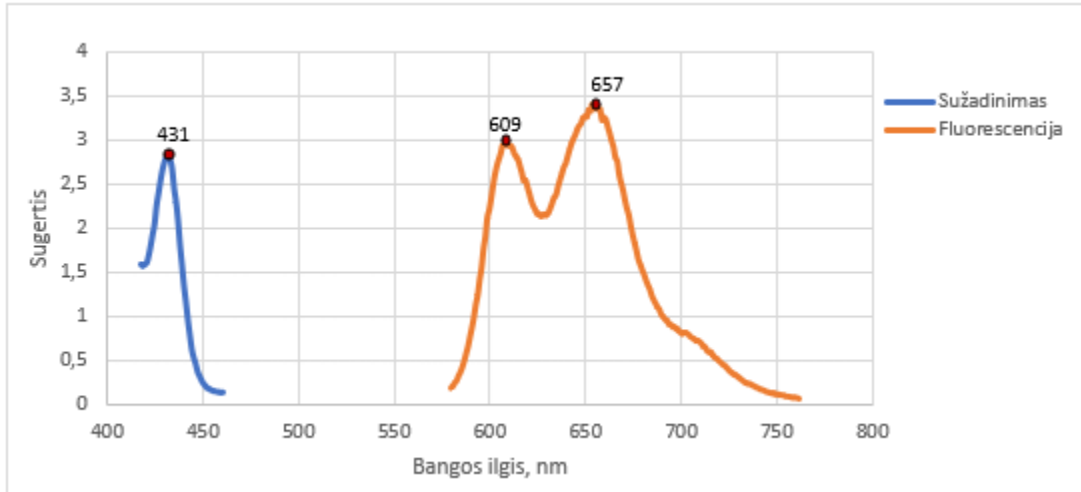


**2 pav.** Porfirinų sugerties spektrų palyginimas: TPPS<sub>4</sub> (pH = 2,8) ; Ti<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> (pH = 9,4)

Gauti rezultatai rodo, kad TPPS<sub>4</sub> intensyviausias Soret juostos maksimumas susidaro ties 434 nm bangos ilgiu. Mažesnio intensyvumo Q juostos susidarė ties 491, 645 ir 708 nm bangos ilgiu.

Talio porfirino Soret juostos smailė pasislinkus į trumpųjų bangų pusę lyginant ties laisvą bazę turinčiu porfirinu. Metalo porfirino Soret smailės maksimumas yra tie 413 nm, o Q juostos išsidėstę ties 518, 556 ir 594 nm.

Norint gauti Ti<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> fluorescencijos spektrą, pradžioje reikėjo rasti šio junginio žadinimo ir emisijos maksimumus. Rezultatai pateikti 3 paveiksle. Ti<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> porfirino žadinimo spektras turi intensyvią smailę ties 431 nm bangos ilgiu.

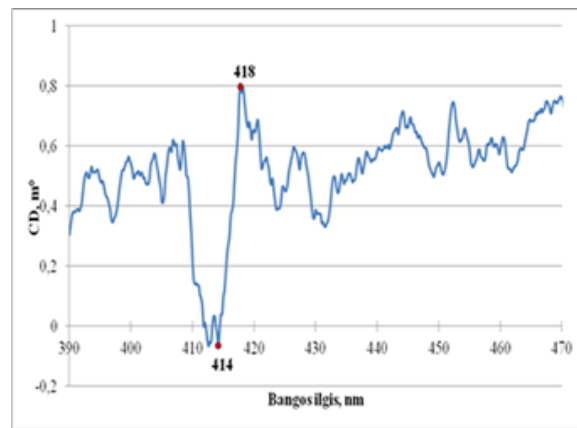
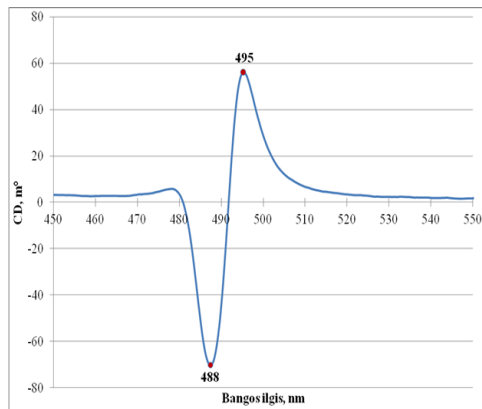


3 pav. Ti<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> sužadınimo ir fluorescencijos spektrai

Talio porfirino komplekso fluorescencijos spektro juostų maksimumai susidarė ties 609 ir 657 nm bangos ilgiu.

*Cirkuliarinio dichroizmo spektroskopijos tyrimas*

Yra žinoma, kad priklausomai nuo tirpalo pH, porfirinai gali keisti saviagregacijos tipą. Kai pH > 7, tai porfirinai formuoja H-agregatus, kai pH kinta nuo 2,6 iki 1,1 – tai spontaniškai formuojasi J-agregatai, o esant pH rodikliui mažesniai nei 1,1 – agregacija visiškai nevyksta.



a)

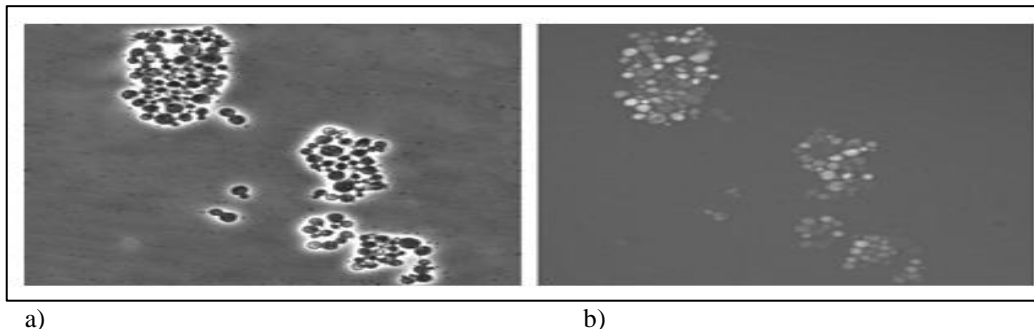
b)

4 pav. Porfirinų cirkuliarinio dichroizmo spektras: a – TPPS<sub>4</sub> (pH = 2,8); b - Ti<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> (pH = 9,4).

Palyginus šiuos cirkuliarinio dichroizmo spektrus matome, jog jie labai skiriasi. Iš intensyvios TPPS<sub>4</sub> sugerties 495 nm bangos ilgyje, ir smailių pasislinkimo ilgųjų bangų link, galima spręsti, kad jis sudaro J-agregatus, o Ti<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> (pH = 6,4) mažas sugerties intensyvumas 418 nm bangos ilgyje ir smailių pasislinkimas trumpųjų bangų link, įrodo tai, kad jis sudaro H-agregatus „sumuštinio“ tipo dimerus. Dimerinio TPPS<sub>4</sub> didžiausia sugertis yra 422 nm bangos ilgyje [1].

### *Elektroporuotų mielių ląstelių fluorescencijos ir gyvybingumo tyrimas*

Ląstelių fluorescencija užfiksuota fluorescenciniu mikroskopu. Atlikus elektroporaciją, mielių ląstelės fluorescavo raudonai.



5 pav. Elektroporuotų su porfirinu mielių *Saccharomyces cerevisiae* ląstelių fluorescencijos tyrimas: *a* - ląstelių vaizdas pro šviesos mikroskopą, *b* - ląstelių vaizdas fluorescenciniu mikroskopu

Suskaičiavus visas ir švytinčias ląsteles, kai elektropocijai naudotas  $Tl_2TPPS_4$  porfirinas, gauta: elektroporuojant 3,5 kV/cm elektrinio lauko stiprumu, švyti  $41,4 \pm 0,5$  % ląstelių; elektroporuojant 7,5 kV/cm elektrinio lauko stiprumu, švyti  $62,8 \pm 0,5$  % ląstelių. Iš skaičiavimų, kai ląstelių kai elektropocijai naudotas  $TPPS_4$  porfirinas, gauta: elektroporuojant 3,5 kV/cm elektrinio lauko stiprumu, švyti  $43,6 \pm 0,5$  % ląstelių; elektroporuojant 7,5 kV/cm elektrinio lauko stiprumu, švyti  $58,8 \pm 0,5$  % ląstelių.

Mielių ląstelių gyvybingumas tirtas skaičiuojant ląstelių kolonijas. Ląstelių gyvybingumui įtakos turėjo elektrinio impulso intensyvumas: kuo jis didesnis, tuo didesnė ląstelių žūtis. Didelis elektrinio impulso intensyvumas, galėjo pažeisti ląstelių membranas ir sukelti mielių ląstelių nekrozę.

### **Išvados**

1. Naudojant tetranatrio-5,10,15,20-tetra(4-fenilsulfonato) porfiriną, cheminiu būdu susintetintas talio porfirinas;
2. Atlikus  $TPPS_4$  ir  $Tl_2TPPS_4$  porfirinų tyrimus paaiškėjo, kad gauti skirtingi sugerties spektrai.  $TPPS_4$  spektras pasislinkęs į ilgesnių bangų pusę ir Soret juostos maksimumas yra ties 434 nm, kas rodo, kad tirpalo pH yra rūgštinis ir jame egzistuoja J-agregatai. Talio porfirino spektrai pasislinkę į trumpesnių bangų pusę. Iš to galima spręsti, kad porfirinai suformuoja H-agregatus. Tai patvirtina ir cirkuliarinio dichrozmo tyrimas.
3. Įvertinant ląstelių elektroporacijos efektyvumą, nustatyta, kad elektroporuojant ląsteles su skirtingais porfiriniais ir naudojant skirtingos amplitudės impulsus, gauti rezultatai skiriasi. Efektyvumas priklauso nuo dažo molekulės dydžio bei elektrinio lauko stiprumo.
4. Įvertinus mielių ląstelių augimo greitį po elektroporacijos, nustatyta, kad paveiktos mažesniu elektroporacijai naudotu elektros lauko stipriu, ląstelės dauginasi greičiau.

### **Literatūra**

1. Andrade S. M., et al. Self-aggregation of free base porphyrins in aqueous solution and in DMPC vesicles. *Biophysical Chemistry*. 2008, 133: 1–10
2. Song Z.; Adeyemo A.O.; Baker J, Traylor S.M.; Lightfoot M.L.. Structure of porphyrin  $TPPS_4$  and its interaction with metal ions as elucidated by 1 H nmr and uv-visible spectra, 2011, 69-89.
3. Valicsek Z.; Horvarth O.; Stevenson K.L. Photophysics and photochemistry of water-soluble, sitting-atop bis-thallium(I) 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin. *The Royal Society of Chemistry and Owner Societies*, 2004, No. 3, p. 669–673.

# 4,5-DIFENIL-2-(3-PAKEISTŲ 2-PROPINILTIO)-1H-IMIDAZOLŲ SINTEZĖ IR CIKLIZACIJOS REAKCIJŲ SU ELEKTROFILAIS TYRIMAS

V. Mikulėnaitė, vad. I. Karpavičienė

Vilniaus Universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Chemijos institutas, Organinės chemijos katedra  
Naugarduko g. 24, Vilnius 03225  
vincenta.mikulenaite@stud.chgf.vu.lt

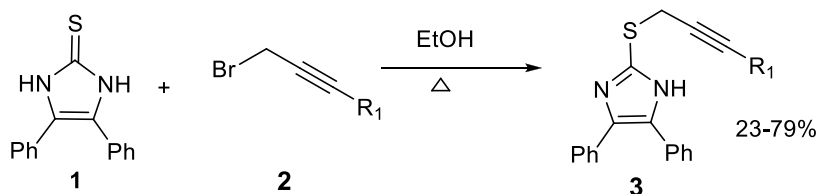
## Įvadas

Propargilinių fragmentų turintys junginiai kelia susidomėjimą kaip efektyvi strategija įvairių heterociklų sintezei tiek intra-, tiek intermolekulinių reakcijų metodais [1]. Funkcionalizuoti heterociklai gali būti gaunami vykstant ciklizacijos reakcijai tarp propargil darinio ir įvairių elektrofilų. Literatūroje yra pateikti įvairūs propargil darinių ciklizacijos reakcijų produktai, pasižymintys antibakteriniais, priešgrybeliniais ir kitais biologiniais aktyvumais [2-4], tačiau neaptikta 4,5-difenil-2-(3-pakeistų 2-propaniltio)-1H-imidazolų ciklizacijos reakcijų panaudojant įvairius elektrofilus, produktų.

Darbo tikslas- susintetinti 4,5-difenil-2-(3-pakeistus 2-propaniltio)-1H-imidazolus ir ištirti įvairių elektrofilų inicijuotas ciklizacijos reakcijas.

## Darbo rezultatai ir aptarimas

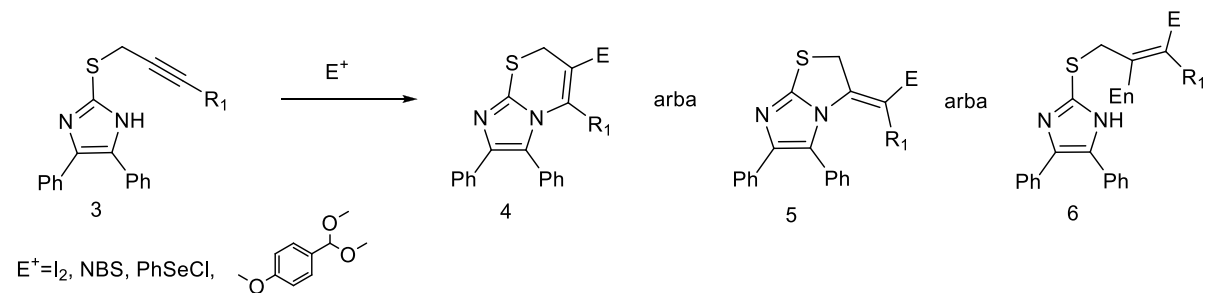
4,5-difenil-2-(3-pakeistų 2-propiniltio)-1H-imidazolų **3** sintezė buvo atlikta 4,5-difenilimidazolo-2-tioną **1** paveikus propargilniais bromo dariniais **2**. Optimalių sąlygų radimui buvo naudojami įvairūs tirpikliai ir bazės. Geriausi rezultatai pasiekti reakciją vykdant etanoly, nenaudojant bazės, nes ištirtas NaOH bazės poveikis lėmė propargilbromido darinio nukleofilinio pakeitimo reakciją ne tik su sieros atomu, bet ir su imidazolo žiedo azotu.



$R_1 = \text{H, Et, p-tolil}$

### 1 schema. 4,5-difenil-2-(3-pakeistų 2-propiniltio)-1H-imidazolų sintezė

Susintintų propargilinių darinių ciklizacijos reakcijos inicijuotos  $I_2$ , NBS, PhSeCl, 4-metoksibenzaldehido dimetil acetolio elektrofilų šaltiniais. Nustatyta, kad reakcijos vyksta 5-*exo*-dig ir 6-*endo*-dig ciklizacijos keliais.



2 schema. 4,5-difenil-2-(3-pakeistų 2-propiniltio)-1H-imidazolų elektrofilų inicijuotų ciklizacijos reakcijų produktai

Kai R<sub>1</sub> yra terminalinis protonas, iš NOESY spektrų ištirta, kad veikiant skirtingais elektrofilais ciklizacijos produktas yra gaunamas 5-*exo*-dig ciklizacijos keliu bei susidaro prisijungimo produktas- 1,2- diiodalkenas. Tuo tarpu, kai R<sub>1</sub> yra etilo ir p-tolilo pakaitas, susidaro 6-*endo*-dig ciklizacijos produktas. Be to, reakcijos trukmė su arilgrupe turinčiu junginiu išauga penkis kartus lyginant su dariniu, prie trigubojo ryšio turinčiu alifatinį pakaitą. Taip pat, nustatyta, kad ciklizacijos reakcijoms stipriais steriniais trukdžiais pasižymintis 4-metoksibenzaldehido dimetil acetalis nėra tinkamas.

### Išvados

Nustatyta, kad I<sub>2</sub>, NBS, PhSeCl elektrofilų inicijuojamų ciklizacijos reakcijų produktai ir reakcijos trukmė priklauso nuo pakaito, esančio prie 4,5-difenil-2-(3-pakeistų 2-propiniltio)-1*H*-imidazolų trigubojo ryšio, cheminės struktūros, o elektrofilo stiprumas lemia ciklizacijos eigą.

### Literatūra

1. R. Bukšnaitienė, I. Čikotienė, Synlett, 2015, 26, 479-483
2. V.M. Dianov, I. G. Chikaeva, G. A. Timirkhanova, Yu. V. Strokin, F.S Zarudii, V. A.Lifanov Pharm. Chem. J., 1994, 28, 8, 555-557
3. Khalid A. Al-Rashood and Hatem A, Abdel-Aziz *Molecules* 2010, 15
4. C. Oh.,;Ham, Y.;Hong, S.;Cho, J. Arch. Pharm. 1995, 328, 289-291

# Combination of advanced oxidation and biological processes for the removal of organic matter and nutrients from the secondary wastewater treatment plant effluent

Simonas Misevičius<sup>1</sup>, Vytautas Abromaitis<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kaunas University of Technology, Chemical faculty of Technology, Department of Environmental Engineering, Kaunas, Lithuania, Radvilenu st. 19, LT-50254. E-mail: [simonas.misevicius@ktu.lt](mailto:simonas.misevicius@ktu.lt)

## Introduction

Water scarcity is one of the major problems that exist in the countries, located close to the equator. Use of all the possible water resources is under the demand in these territories. However, together with water being used, production of the wastewater becomes an issue. Purification and reuse of secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent becomes an attractive option, since the recovered water can be reused for technological purposes or land irrigation. At the moment, membrane processes are popular for the purification of the secondary effluent. However, membrane scaling and biofouling limits the application of this purification method. However, application of biological activated carbon (BAC) prior the membrane filtration can help to reduce the biofouling and scaling [1]. In this study we applied advanced oxidation and BAC treatment for the reclamation of WWTP secondary effluent.

## Materials and methods

Batch experiments were carried out, to test the effect of ozonation for the removal of organic matter, total nitrogen and phosphorous from the secondary effluent. [2] Different ozone concentrations and ozonation times were studied for the biodegradability of secondary effluent. Organic matter in the liquid phase was measured as total organic carbon using “Shimadzu 2044 TOC” analyzer, whereas total nitrogen and total phosphorous were quantified according to the procedures described in “LAND 84-2006” and “LAND 59:2003”, respectively. Biomass concentration as suspended solid was quantified according to the procedure described in “LAND 46-2007”. Ozone concentration in water was measured as described elsewhere [3].

## Results and discussion

From the batch experiments we can conclude, that ozonation enhanced the formation of easy biodegradable organic matter; therefore, the biodegradation of organic matter also increased 24 – 42%. The removal of nitrogen and phosphorous was not greatly influenced by the ozonation itself. However, removal efficiencies of 42% and 36% of nitrogen and phosphorous were observed in a BAC reactor, respectively.

Moreover, higher than 24-hour hydraulic retention time and higher concentration of suspended biomass concentration (> 1 g/L) resulted in greater removal efficiencies of total organic carbon, nitrogen and phosphorous. Based in the findings of this study we can conclude that ozonation coupled together with BAC can be used as a pretreatment of the secondary WWTP effluent prior the membrane filtration.[4]

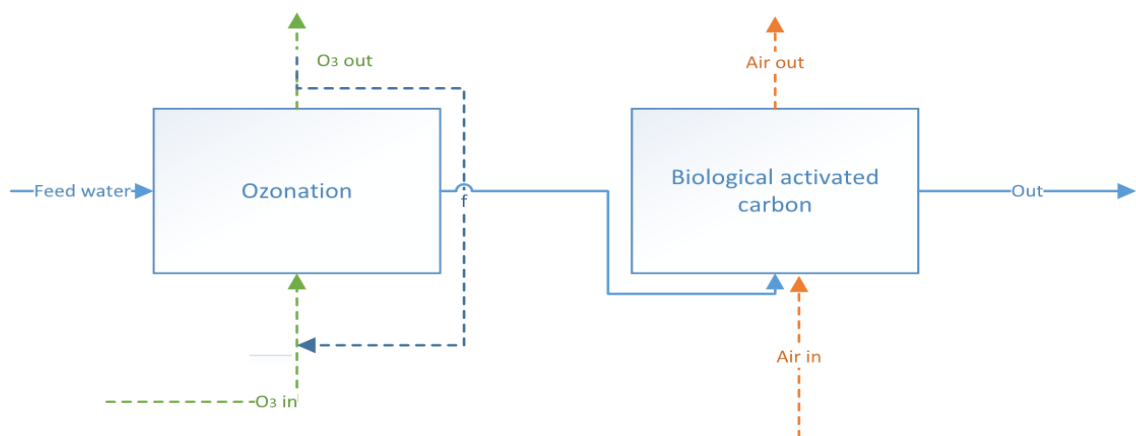


Figure 7. Proposed set-up for the experiments with secondary WWTP effluent

- 
- [1] Pramanik BK, Roddick FA, Fan L. A comparative study of biological activated carbon , granular activated carbon and coagulation feed pre-treatment for improving micro filtration performance in wastewater reclamation. *J Memb Sci.* 2015;475:147-155. doi:10.1016/j.memsci.2014.10.019
  - [2] Mehrjouei M, Müller S, Möller D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chem Eng J.* 2015;263:209-219. doi:10.1016/j.cej.2014.10.112
  - [3] Tarabová B, Luke P, Janda M. Specificity of detection methods of nitrites and ozone in aqueous solutions activated by air plasma. 2018;(April). doi:10.1002/ppap.201800030
  - [4] dKim SL, Chen JP, Ting YP. Study on feed pretreatment for membrane filtration of secondary effluent. 2002;29:171-17

# 2-(3-PAKEISTŲ 2-PROPINILTIOLIŲ)METIL-1H-BENZIMIDAZOLŲ ELEKTROFILAIS INICIJUOTŲ CIKLIZACIJOS REAKCIJŲ TYRIMAS

Indrė Misiūnaitė, Rita Bukšnaitienė, Ieva Karpavičienė

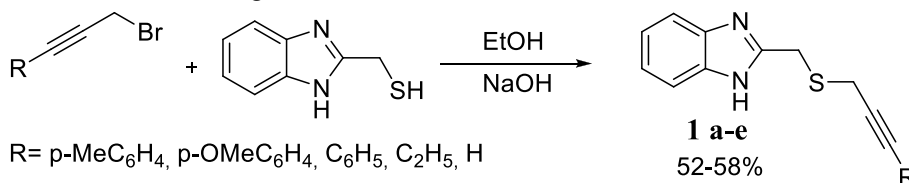
Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Naugarduko 24, LT-03225, Vilnius, Lietuva  
[Indre.Misiunaite@gmail.com](mailto:Indre.Misiunaite@gmail.com)

## Įvadas

Junginiai turintys imidazo[2,1-*c*][1,4]tiazino fragmentą gali būti potencialūs HSV-1 [1], β-laktamazių slopikliai [2] ir pasižymi citotoksinėmis savybėmis [3]. Tačiau šių heterociklų sintezei yra naudojami tik keli sintezės būdai [4]. Įvairių alkinų elektrofiliškai inicijuotos ciklizacijos reakcijos yra vienas iš naujų metodų įvairiems heterociklams gauti [5]. Tačiau ciklizacijos reakcijas naudojant propargilinius junginius imidazo[2,1-*c*][1,4]tiazino fragmentams formuoti literatūroje nėra aprašytos. Todėl siekiant pritaikyti šį naują sintezės būdą modeliniais junginiais buvo pasirinkti įvairūs 2-(3-pakeisti 2-propiniltio)metil-1*H*-benzimidazolai **1** ir ištirti jų intramolekulines elektrofiliškai inicijuotas ciklizacijos reakcijas.

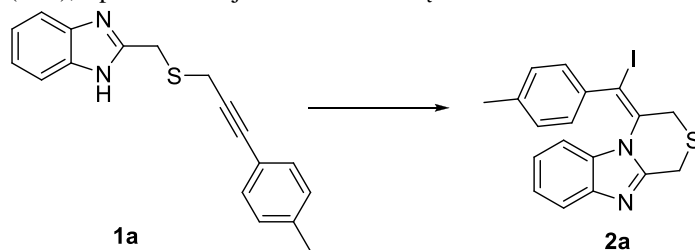
## Rezultatai ir jų aptarimas

Pradiniai junginiai **1a-e** buvo sintetiniai remiantis literatūroje aprašyta metodika [7]. Iš komerciškai prieinamų propargilbromidų ir (1*H*-benzimidazol-2-il)metantolio susintetinti 2-(3-pakeisti 2-propiniltio)metil-1*H*-benzimidazolai **1a-e** 52-58% išeigomis.



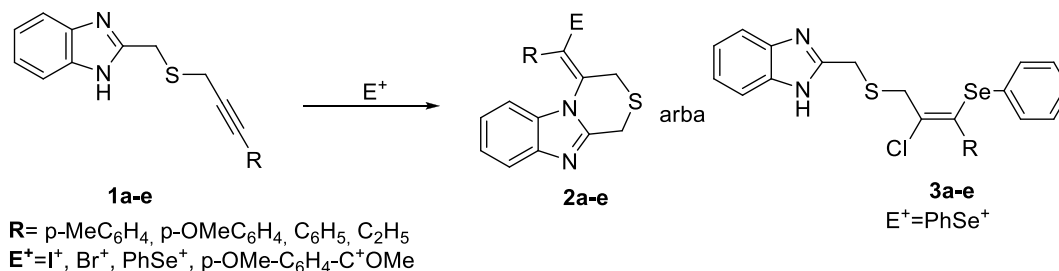
**1 schema.** Pradinių junginių **1a-e** sintezė

Ciklizacijos reakcijos buvo atliekamos pagal literatūroje [8] pateiktas metodikas su įvairiais alkiniais ir skirtingais elektrofiliškais reagentais acetoneitrile, baze naudojant Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, tačiau rezultatai nebuvo tokie geri kokių tikėtasi. Reakcijos išeiga siekė vos 7%, todėl buvo nuspręsta ieškoti geresnių reakcijos sąlygų. Optimizavimui buvo pasirinktas 2-((3-*p*-tolil-2-propiniltio)metil)-1*H*-benz[*d*]imidazolas **1a** (**2 schema**). Buvo tiriama tirpiklio, bazės bei elektrofilo įtaka reakcijos sąlygoms. Geriausios reakcijos išeigos pasiektos su 1 ekv. jodo ir 1 ekv. diacetoksijodbenzenu (PIDA) bei su *N*-jodosukcinimidu (NIS), tirpikliu naudojant dichlormetaną.



**2 schema.** 2-((3-*p*-tolil-2-propiniltio)metil)-1*H*-benz[*d*]imidazolo **1a** optimalių ciklizacijos reakcijos sąlygų paieška

Optimizavus sąlygas buvo atliktos ciklizacijos reakcijos su likusiais 2-(3-pakeistais 2-propiniltio)metil-1*H*-benzimidazolais **1a-e** (**3 schema**).



**3 schema.** 2-(3-pakeisti 2-propiniltio)metil-1*H*-benzimidazolų **1a-c** ciklizacijos reakcijos

## Išvados

2-(3-pakeistų 2-propiniltio)metil-1*H*-benzimidazolų **1** elektrofilais inicijuojamų reakcijų metu buvo išbandyti keturi skirtingi elektrofilai. Pastebėta, jog esant bromo ir jodo jonams vyksta ciklizacijos reakcijos, tačiau kai elektrofilas yra fenilselenil jonas vyksta tik prisijungimas prie trigubo ryšio gaunant produktus **3**. Reakcijos su acetaliu, kaip elektrofilu, vyksta tik kai R yra parametoksifenil grupė, kitais atvejais yra išskiriami pradiniai junginiai **1**. Gautų junginių struktūros patvirtintos <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C BMR spektrų duomenimis.

## Padėka

Mokslinis tyrimas finansuotas Europos socialinio fondo lėšomis pagal priemonę Nr. 09.3.3-LMT-K-712 „Mokslininkų, kitų tyrėjų, studentų mokslinės kompetencijos ugdymas per praktinę mokslinę veiklą“.



Kuriame  
Lietuvos ateitį  
2014–2020 metų  
Europos Sąjungos  
fondų investicijų  
veiksmų programa

## Literatūra

1. S.A. Galal, S.I. El-Naem, A.O.H El-Nezhaway, M.A. Ali, H.I. El-Diwani, Arch. Pharm. Chem. Life Sci., 11, 2011, 255-263
2. T.S. Mansour, P.A. Bradford, A.M. Venkatesan, Annual reports in medicinal chemistry 43, 2008, 247 – 267
3. M.E. Suh, M.J. Kang, S.Y. Park, Bioorg. Med. Chem., 9, 2001, 2987-2991
4. A. Chimirri, A.M. Monforte, P. Monforte, F. Nicolò, A. Rao, M. Zappalà, Heterocycles, 53, 2000, 613-620
5. B. Godoi, R.F. Schumacher, G. Zeni, Chem. Rev. 111, 2011, 2937-2980
6. F.A.S. Alasmay, A.M. Snelling, M.E. Zain, Ah.M. Alafeefy, A.S. Awaad, N. Karodia, Molecules, 20, 2015, 15206-15223
7. Jones J. B., Hysert D.W., Can. J. Chem 49, 1971, 325-332
8. Godoi B., Schumacher R.F., Zeni G., Chem. Rev. 111, 2011, 2937-2980

# ALUMINUM RECOVERING FROM FOOD AND MEDICINES PACKAGING WASTE: CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL ASPECTS

Tamari Mumladze<sup>1</sup>, Agne Šleiniūtė<sup>2</sup>, Nizy Sara Samuel<sup>3</sup>, Gintaras Denafas<sup>4</sup>

<sup>1,2,3,4</sup> Kaunas University of Technology, Radvilėnų av. 19, LT-50254, Kaunas, Lithuania  
e-mail: tamari.mumladze@ktu.edu

According to Eurostat Statistics Explained, the amount of packaging waste generated in the EU between 2007 and 2016 was estimated at  $79 \pm 1.25$  million ton per year. From which, packaging waste for food and medicines are approximately 17%. This type of packaging is produced from multilayer films, which can be complex structures with two or more layers, each with an important function. Most produced multilayer film is based on the different polymers, such as: polyester (PET), polypropylene (PP), and polyethylene (PE) as main components, and an aluminum layer.

In general mechanical and chemical recycling technologies are used to separate this type of packaging waste, which are quite difficult process based on previous experiences.

In our laboratory research quite good result was obtained for multilayer packaging waste, such as: food and pharmacies packaging recycling by using Acids.

Three samples of multilayer packaging materials were selected from food and medicines packaging (candy wraps, chocolate/chips pack and blister packaging) for the laboratory experiment which was produced by local shops and pharmacy in Lithuania; Chemicals: Concentrated Nitric Acid and Sulfuric Acid. Energy consumption, emission, and waste generation were maximally avoided during the experiment.

The experiment was carried out in the following conditions: The volume of organic solvents 50-100 ml; Time 5-10 Minutes; The temperature is 0 °C; Mechanical stirring  $\approx 300$  rpm; Noticed: mechanical stirring was used in order to accelerate the process.

The study has shown that the multilayer packaging materials waste can be processed in an environmentally safe and economically favorable way. During the experiment, there was a small loss of materials, and finally the processing rate was increased. The experiment was 100% successful for blister packaging materials, and for the rest of the samples from 50% to 70%. After recycling, it is possible to regenerate of solvents and it can be reuse again.

## References

1. <https://ec.europa.eu/eurostat>
2. European Commission JRC Technical reports, "Guidance for the identification of polymers in multilayer films used in food contact materials"
3. Tamari Mumladze, Samy Yousef, Maksym Tatarjants, Rita Kriūkienė, Vidas Makarevicius, Stasė-Irena Lukošiuūtė, Regita Bendikiene, Gintaras Denafasa; Sustainable approach to recycling of multilayer flexible packaging using switchable hydrophilicity solvents; June 2018, Green Chemistry 20(15) DOI:10.1039/C8GC01062E
4. Samy Yousef, Tamari Mumladze, Maksym Tatarjants, Rita Kriūkienė, Vidas Makarevicius, Regita Bendikiene, Gintaras Denafasa; Cleaner and profitable industrial technology for full recovery of metallic and non-metallic fraction of waste pharmaceutical blisters using switchable hydrophilicity solvents; Journal of Cleaner Production; Volume 197, Part 1, 1 October 2018, Pages 379-392; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.154>
5. <https://patents.google.com/patent/US20040054018A1/en>; Process of de-lamination of multi-layer laminated packaging industrial refuse

# ALTERNATYVŪS JŪRŲ TRANSPORTO DEGALAI: KOMPLEKSINIŲ METANOLIO-BIODYZELINO-DYZELINO MIŠINIŲ TYRIMAS

Monika Nikolajevė, Karolina Daškevičienė, vad. Tatjana Paulauskienė

Klaipėdos Universitetas, Herkaus Manto g. 84, LT-92294, Klaipėda  
[monika.nikolajeve@gmail.com](mailto:monika.nikolajeve@gmail.com)

## **Įvadas**

Jūrų transportas laikomas viena iš saugiausių ir labiausiai paplitusių transportavimo rūšių. Šiandien jūrų transportas aptarnauja apie 80 % tarptautinės prekybos. Nuolat griežtėjantys tarptautiniai reikalavimai skatina ieškoti įvairių taršos iš laivų mažinimo būdų. Vienas iš jų – alternatyvių degalų naudojimas. Daugelyje mokslinių tyrimų analizuojami iš atsinaujinančiųjų šaltinių gaunami biodyzelinas ir metanolis bei jų mišiniai su dyzelinu [1-5]. Šių komponentų panaudojimas vietoj iškastinio kuro, leistų sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų išsiskyrimo kiekį, taip pat sieros ir azoto oksidų emisijas [6-9]. Įvairių komponentų maišymas su dyzelinu yra ribotas, ir siekiant pakeisti didesnę iškastinio kuro dalį jūriniame kure atsinaujinančiųjų šaltinių komponentais, būtina kurti sudėtingus daugiakomponentinius mišinius.

Oro tarša iš laivų reglamentuojama Tarptautinės konvencijos dėl teršimo iš laivų prevencijos MARPOL VI priede, pagal kurį jau nuo 2020 m. jūrų transporte naudojame kure sieros kiekis negalės viršyti 0,5 mas. %. Šiam tikslui pasiekti yra ieškomi alternatyvūs degalai ir technologiniai sprendimai. Pastaraisiais metais vis plačiau nagrinėjami kompleksiniai mišiniai, leidžiantys didesnę iškastinio kuro dalį pakeisti atsinaujinančiais, aplinkai draugiškais komponentais, kaip, pavyzdžiui – dyzelino mišiniai su biodyzelinu ir alkoholiais (metanolio, etanolio ir butanolio).

Kol kas nėra bendros nuomonės, koku santykiu efektyviausia komponuoti tokius mišinius. Be to, kiekvieno papildomai į jūrinį dyzeliną įvedamo komponento kiekio didinimas gali būti kritinis fizikinių-cheminių savybių pokyčiui.

Šiame darbe tiriami skirtingų proporcijų jūrinio dyzelino-metanolio-biodyzelino mišiniai su homogeniškumą gerinančiais priedais – dodekanoliu ir 2-etilheksil nitratu, o kokybiniai parametrai lyginami su ISO 8217:2017 „Jūrų laivų kuras. Reikalavimai ir tyrimo metodika“ standarto ribinėmis reikšmėmis. Taip pat atliekama gautų duomenų lyginamoji analizė bei nustatyti mišinių komponavimo principai.

Darbo tikslas – įvertinti skirtingų santykių metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių naudojimo galimybes jūrų transporte.

## **Tyrimo objektas ir metodika**

Šio darbo tyrimo objektas yra pagal alternatyvaus kuro mišinių lyginamosios analizės rezultatus sukomponuoti metanolio-biodyzelino-dyzelino mišiniai.

Darbe buvo tiriami 28 mišiniai, kuriuose kito metanolio, biodyzelino ir dyzelino komponentų kiekiai: metanolio kiekis – nuo 5 iki 30 tūr. %, o biodyzelino – nuo 6,8 iki 10 tūr. %. Žinoma, kad metanolis ir dyzelinas sluoksniuojasi todėl, atlikus mokslinių straipsnių analizę, kaip homogeniškumą gerinantys priedai buvo pasirinkti dodekanolio ir 2-etilheksil nitratas [10-11]. Pagal straipsniuose nurodytus priedų naudojimo kiekius (nuo 0,5 iki 2 tūr. %) buvo atlikti pirminiai bandymai ir pasirinkti optimaliausi priedų kiekiai tolimesniems tyrimams – 1 tūr. % dodekanolio ir 0,5 tūr. % 2-etilheksil nitrato.

Sukomponuotų mišinių tiriami parametrai bei standartai, kuriais remiantis buvo atlikti tyrimai, pateikti 1 lentelėje.

**1 lentelė.** Tiriami parametrai ir jų standartai

Parametras	ISO 8217:2017 standarto ribinės reikšmės	Tyrimo metodika
Tankis, kg·m <sup>-3</sup> (15 °C)	900	LST EN ISO 3675:1999
Kinematinė klampa, mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> (40 °C)	2–11	LST EN ISO 3104:2000
Šilumingumas, MJ·kg <sup>-1</sup>	(nenusakoma)	DIN 51900-3:2000
Drumstimosi temperatūra, °C	(nenusakoma)	LST EN 3015:1992
Pliūpsnio temperatūra, °C	60	LST EN ISO 2719:2016
Distiliacija	-	ASTM D86-96
Cetanis indeksas	35	ASTM D976-06(16)
Takumo temperatūra, °C	0	LST ISO 3016:1999

**Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas**

Šiame darbe pagal standartines metodikas buvo atliekami sukomponuotų mišinių tankio, kinematinės klamos, pliūpsnio temperatūros, drumstimosi temperatūros, distiliacijos, šilumingumo matavimai bei cetaninio indekso skaičiavimai. Eksperimentinio tyrimo rezultatai pateikti 2 lentelėje.

**2 lentelė.** Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių parametrų, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai

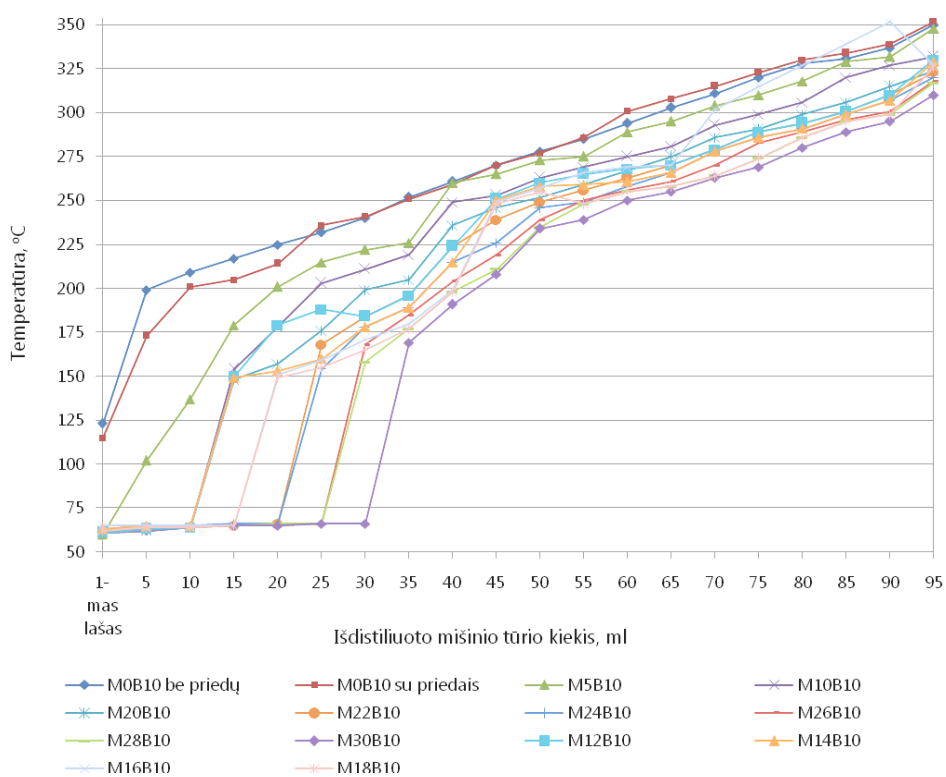
Mišiniai	Parametrai					
	Tankis	Klampus	Šilumingumas	Drumstimosi temperatūra	Pliūpsnio temperatūra	Cetaninis skaičius
	kg·m <sup>-3</sup>	mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	MJ·kg <sup>-1</sup>	°C	°C	-
B6,8M0 be priedų	839±4,20	3,04±0,19	44,95±0,02	-4±1,0	63,2±3	53,72±2
B6,8M0	840±4,20	3,15±0,20	44,83±0,02	-4±1,0	64,6±3	52,22±2
B6,8M5	840±4,20	2,94±0,15	45,04±0,02	-12±1,0	39,6±3	51,19±2
B6,8M10	838±4,19	2,90±0,17	44,75±0,02	-13±1,0	22,7±3	48,19±2
B6,8M12	837±4,19	2,85±0,04	43,94±0,02	-13±1,0	22±3	49,27±2
B6,8M14	836±4,18	2,86±0,24	43,25±0,02	-13±1,0	22±3	49,13±2
B6,8M16	835±4,18	2,79±0,12	42,05±0,02	-14±1,0	21,9±3	48,46±2
B6,8M18	834±4,17	2,72±0,16	41,84±0,02	-14±1,0	21,9±3	48,55±2
B6,8M20	833±4,17	2,69±0,28	40,92±0,02	-13±1,0	21,7±3	51,14±2
B6,8M22	832±4,16	2,68±0,35	40,52±0,02	-13±1,0	21,7±3	49,51±2
B6,8M24	832±4,16	2,62±0,05	40,05±0,02	-12±1,0	21,7±3	49,77±2
B6,8M26	831±4,16	2,55±0,36	40,01±0,02	-11±1,0	21,7±3	49,34±2
B6,8M18	830±4,15	2,54±0,11	39,90±0,02	-12±1,0	21,7±3	48,62±2
B6,8M30	830±4,15	2,48±0,09	39,42±0,02	-11±1,0	20,7±3	46,93±2
B10M0 be priedų	845±4,23	2,80±0,15	45,36±0,02	-3±1,0	62,1±3	51,13±2
B10M0	847±4,24	2,95±0,21	45,03±0,02	-3±1,0	67,6±3	50,27±2
B10M5	843±4,22	2,81±0,28	44,89±0,02	-10±1,0	40,6±3	50,80±2
B10M10	840±4,20	2,65±0,30	43,32±0,02	-12±1,0	40,4±3	49,66±2
B10M12	839±4,20	2,62±0,24	43,08±0,02	-14±1,0	22±3	49,30±2
B10M14	838±4,19	2,59±0,19	42,59±0,02	-16±1,0	22±3	49,17±2
B10M16	837±4,19	2,51±0,26	41,05±0,02	-16±1,0	22,5±3	49,27±2
B10M18	836±4,18	2,45±0,32	40,24±0,02	-15±1,0	22,4±3	49,13±2
B10M20	835±4,18	2,32±0,29	39,89±0,02	-14±1,0	22,7±3	48,72±2
B10M22	834±4,17	2,30±0,23	39,56±0,02	-14±1,0	21,6±3	48,29±2

B10M24	834±4,17	2,26±0,19	39,1±0,02	-14±1,0	21,6±3	47,84±2
B10M26	833±4,17	2,24±0,21	38,63±0,02	-12±1,0	21,6±3	45,87±2
B10M28	832±4,16	2,19±0,22	38,25±0,02	-12±1,0	21,6±3	45,03±2
B10M30	832±4,16	2,05±0,18	38,12±0,02	-10±1,0	20,7±3	44,73±2

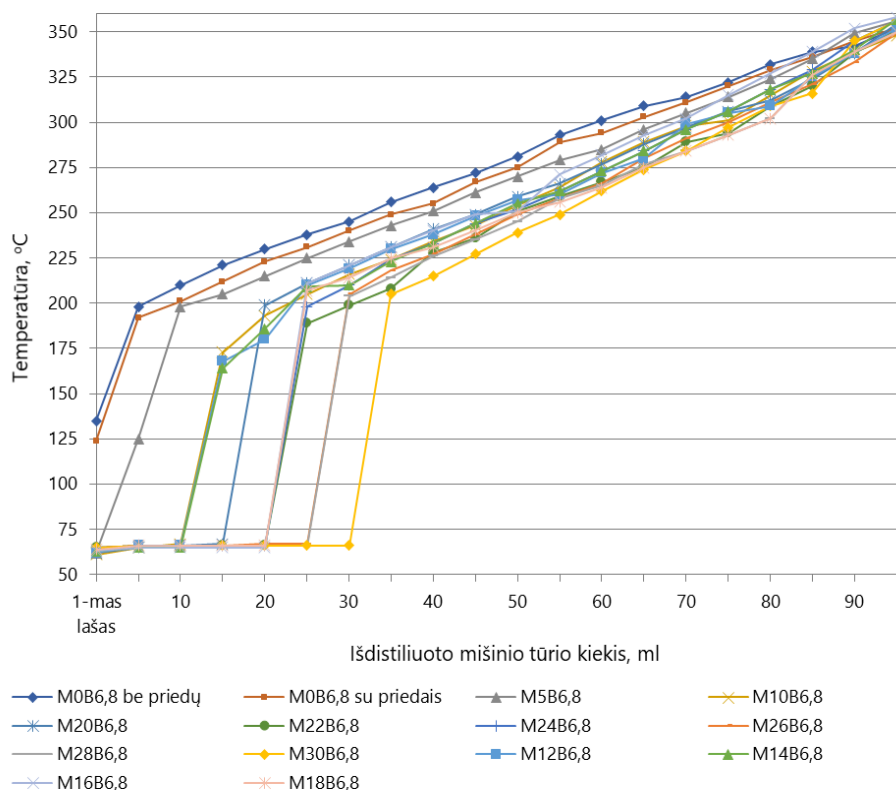
Mišinių distiliacija buvo atliekama pagal ASTM D86-96 „Standartinių bandymų metodas, taikomas distiliuojant naftos produktus esant atmosferos slėgiui“ standartą.

Analizuojant distiliacijos rezultatus yra labai svarbūs trys rodikliai: virimo pradžios temperatūra, kuri apibūdina variklio paleidimo charakteristikas; 50 tūr. % išdistiliuoto mišinio temperatūra – nurodo variklio iššilimą, kuomet ši temperatūra žemesnė tuo variklis greičiau išyla, taip pat remiantis šia temperatūra yra apskaičiuojamas mišinio cetaninis indeksas ir 95 tūr. % temperatūra parodo, kaip kuras sugeba visiškai išgaruoti.

Distiliacijos tyrimo rezultatai pateikti 1 ir 2 paveiksluose.



1 pav. Distiliacijos tyrimų rezultatai metanolio-biodyzelino-dyzelino mišiniuose esant 6,8 tūr. % biodyzelino



**2 pav.** Distiliacijos tyrimų rezultatai metanolio-biodyzelino-dyzelino mišiniuose esant 10 tūr. % biodyzelino

Atsižvelgiant į tai kioje temperatūroje iškrenta pirmas lašas, galima spręsti apie kuro sudėtį. Šiuo atveju pirmas lašas pasirodė tarp 61–65 °C temperatūros, kadangi metanolio virimo temperatūra siekia 64,7 °C.

Iš 1 paveikslą pateiktų duomenų matome, kad mišiniai, kuriuose nebuvo metanolio, pasižymėjo aukštesne virimo pradžios temperatūra. Mišiniai B6,8M0 be priedų ir B6,8M0 su priedais pradėjo kondensuotis atitinkamai prie 135 ir 124 °C temperatūros. Pridėjus į mišinį 5 tūr. % metanolio mišinys pradeda virti ties 62 °C. Panaši pirmojo lašo temperatūra laikosi ir didinant metanolio kiekį mišinyje iki 30 tūr. %.

Analizuojant mišinį su B6,8 kiekiu temperatūrą, kai išdistiliuoja 50 % mišinio pastebėta, kad didėjant metanolio kiekiui mišinyje ši temperatūra mažėja. Išdistiliavus pusei B6,8M0 be priedų mišinio virimo temperatūra siekė 281 °C, o pridėjus metanolio iki 30 tūr. % – sumažėjo 15 % ir siekė 239 °C.

Tiriant mišinius (M0B10 be priedų ir M0B10 su priedais), kuriuose yra 10 tūr. % biodyzelino pastebėta, kad mišiniai, kuriuose nebuvo metanolio pasižymėjo aukštesne virimo pradžios temperatūra, kuri siekė 123 ir 115 °C (2 pav.). Kaip ir mišiniuose su B6,8 taip ir su B10 į mišinį pridėjus metanolio jų virimo pradžios temperatūra sumažėja ir laikosi 60–63 °C ribose. Analizuojant mišinių distiliacijos temperatūrą, kai nudistiliuota 50 tūr. % mišinio pastebėta, kad didėjant metanolio kiekiui mišinyje iki 30 tūr. % virimo temperatūra mažėja 16 procentų ir kinta nuo 278 iki 234 °C.

Lyginant mišinių su skirtingais biodyzelino kiekiais virimo pradžios temperatūras pastebėta, kad padidėjus biodyzelino kiekiui 3,2 tūr. %, pradžios virimo temperatūra sumažėja 9 procentais ir kinta nuo 135 iki 123 °C. Taip pat pastebėta, kad temperatūra, kai išdistiliuota 50 % mišinio, esant didesniai biodyzelino kiekiui žemėja. Nustatyta, kad M0 be priedų ir M5 mišinio temperatūra žemėja 1 %. Padidinus metanolio kiekį iki 30 tūr. % mišinio su didesniu biodyzelino kiekiu virimo temperatūra, kai išdistiliuota 50 % mišinio žemėja 2 %.

Analizuojant visus mišinius nustatyta, kad 95 tūr. % distiliacijos temperatūra kinta nuo 310 iki 356 °C. Žemiausia temperatūra pasižymėjo mišinys B10M30, o aukščiausia B6,8M5. Visu mišinių distiliacijos likutis kito nuo 1,6 iki 2,0 tūr. %

Apibendrinant galima teigti, kad biodyzelino ir metanolio komponavimas į mišinį mažina jo pirmojo lašo ir 50 tūr. % distiliato temperatūras. Pridėjus 1 tūr. % biodyzelino temperatūra apytiksliai sumažėja 0,9 °C, o 1 tūr. % metanolio – 0,8 °C.

Atlikus mišinių distiliaciją ir apskaičiavus cetaninį indeksą buvo nustatyta, kad didėjantis metanolio kiekis mišinyje mažina jo cetaninį indeksą. Mažiausiu cetaniniu indeksu pasižymėjo M28 ir M30 mišiniai. Tian (2018) tyrė mišinio su 20 tūr. % metanolio buvo nustatyta, kad cetaninis indeksas siekia 44 ir buvo stebimas beveik 17 % sumažėjimas lyginant su jūriniu dyzelinu [12]. Tuo tarpu šiame darbe mišinių B6,8M20 ir B10M20 cetaninis indeksas atitinkamai siekė 51 ir 48. Taigi mišiniai su 6,8 ir 10 tūr. % biodyzelino pasižymėjo 5 % mažesniu cetaniniu indeksu, nei pradiniai degalai be priedu.

Pliūpsnio temperatūra yra svarbus parametras, apibūdinantis mažiausią temperatūrą, iki kurios reikia pašildyti produktą, kad standartinėmis sąlygomis iš jo išsiskyrę garai akimirksniu užsiliepsnotų. ISO 8217:2017 standarte nurodyta, kad pliūpsnis negali įvykti mažesnėje, nei 60 C temperatūroje. Tyrimo metu nustatyta, kad didesnis biodyzelino kiekis mišinyje didina pliūpsnio temperatūrą, tačiau į mišinius pridėjus metanolio, pliūpsnio temperatūra mažėja ir nebetenkina ISO 8217:2017 standarto numatytų ribinių reikšmių. Mišiniai M5 ir M10 homogenizavosi – jų pliūpsnio temperatūra išliko aukštesnė lyginant su mišiniais M20–M30. Siekiant išvengti šio parametro neatitikimų su standartu, turi būti naudojami pliūpsnio temperatūrą keliantys priedai arba kuriami nauji standartai tokiems alternatyviems degalams. Pastebėta, kad biodyzelino kiekio didinimas mišinyje kelia pliūpsnio temperatūrą, todėl jis gali kompensuoti šio rodiklio mažėjimą naudojant metanolį.

Apibendrinant visus tyrimų rezultatus nustatyta, kad optimaliausias metanolio kiekis, kuris gali būti naudojamas kartu su jūriniu dyzelinu yra iki 10 tūr. %. Biodyzelino kiekis taip pat gali būti padidintas iki 10 tūr. %. Šie komponentų kiekiai gali būti komponuojami naudojant 1 tūr. % dodekanolio ir 0,5 tūr. % 2-etilheksil nitrato priedus, nes stebimi mažiausi nuokrypiai nuo standartinių reikšmių.

## Išvados

Išanalizavus literatūroje pateiktus mokslinius straipsnius su jūrinio dyzelino-metanolio-biodyzelino mišiniais buvo sukomponuota ir ištirta 28 mišiniai. Atlikus sukomponuotų mišinių kokybinių rodiklių lyginamąją analizę padarytos sekančios išvados:

1. Nustatyta, kad sukomponuotose jūrinio dyzelino-metanolio-biodyzelino mišiniuose, padidinus biodyzelino kiekį 3,2 tūr. % mišinio tankis didėja 0,7 %, šilumingumas – 1 %, pliūpsnio temperatūra – 4%, kinematinė klampa – 7 %. Taip pat pastebėta, kad biodyzelinas didina mišinio drumstimosi temperatūrą 1 °C ir mažina cetaninį indeksą 5 %, o visi tirti mėginiai atitiko ISO 8217:2017 standarte nurodytas ribines reikšmes.
2. Nustatyta, kad didinant metanolio kiekį mišiniuose su 6,8 tūr. % biodyzelino, nuo 5 iki 30 tūr. % tankis sumažėjo 1 %, drumstimosi temperatūra – 7 °C, šilumingumas – 13 %, o kinematinė klampa – 26 %. Tuo tarpu takumo temperatūra paaukštėja 3 °C, o cetaninis indeksas net 13 %. Visi mišiniai atitiko ISO 8217:2017 standarto nustatytas ribines reikšmes.
3. Nustatyta, kad didinant metanolio kiekį mišiniuose su 10 tūr. % biodyzelino nuo 5 iki 30 tūr. % tankis mažėja 2 %, cetaninis indeksas – 9 %, šilumingumas – 16 %, kinematinė klampa – 18 %. Tuo tarpu takumo temperatūra paaukštėja 3 °C, o drumstimosi temperatūra sumažėjo 7 °C. Visi mišiniai atitiko ISO 8217:2017 standarto nustatytas ribines reikšmes.
4. Nustatyta, kad mišiniuose naudojant net ir 5 tūr. % metanolio kiekį, jų pliūpsnio temperatūra nebetenkina ISO 8217:2017 standarte nurodytų reikalavimų.
5. Nustatyta, kad naudojant dodekanolio ir 2-etilheksil nitrato priedus mišiniai, kuriuose metanolio kiekis siekė 10 tūr. % išliko homogeniški. Atsižvelgiant į tyrimų rezultatų lyginamąją analizę manoma, kad kaip jūrų transporto degalai gali būti naudojami mišiniai kurių sudėtyje yra po 10 tūr. % biodyzelino ir metanolio, papildomai naudojant 1 tūr. % dodekanolio ir 0,5 tūr. % 2-etilheksil nitrato.

## Literatūra

1. Brynolf S., Fridell E., Andersson K. Environmental assessment of marine fuels: liquefied natural gas, liquefied biogas, methanol and bio-methanol. *Journal of Cleaner Production* 74 (2014) 86-95
2. Yasin, M.H.M., Mamat, R., Aziza, A.F.Y.A., Najafi, G. Comparative study on biodiesel-methanol-diesel low proportion blends operating with a diesel engine. *Energy Procedia*. 75 (2015) 10–16
3. Yasin, M.H.M., Mamat, R., Yusop, F.A., Najafi, G. Comparative Study on Biodiesel-methanol-diesel Low Proportion Blends Operating with a Diesel Engine. *Energy Procedia*, 75 (2015), 10-16.
4. Yilmaz, N. Effects of intake air preheat and fuel blend ratio on a diesel engine operating on biodiesel–methanol blends. *Fuel*, 94 (2012), 444-447.
5. Fan, C., Song, C., Lv, G., Wang, G., Zhou, H., Jing, X. Evaluation of carbonyl compound emissions from a non-road machinery diesel engine fueled with a methanol/diesel blend. *Applied Thermal Engineering*, 129 (2018), 1382-1391.
6. Noor, C.W. M., Noor, M., Mamat, R. Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94 (2018), 127-142.
7. Jamrozik A. The effect of the alcohol content in the fuel mixture on the performance and emissions of a direct injection diesel engine fueled with diesel-methanol and diesel-ethanol blends. *Energy*
8. Komisijos ataskaita Europos parlamentui ir tarybai dėl sieros kiekio jūriniame kure standartų, nustatytų Direktyvoje 2016/802/ES dėl sieros kiekio mažinimo tam tikrose skystojo kuro rūšyse, įgyvendinimo ir laikymosi. COM (2018) 188 final.
9. Global sulphur cap 2020, DNV GL. 2018. 27 p.
10. Ghadikolaie, A.M., Cheung, C.S., Yung, K.F. Study of combustion, performance and emissions of diesel engine fueled with diesel/biodiesel/alcohol blends having the same oxygen concentration. *Energy*, 157 (2018), 258-269.
11. Pan, H., Pournazeri, S., Princevac, M., Miller, J., Mahalingam, S., Khan, M., Jayaram, V., Welch, W. Effect of hydrogen addition on criteria and greenhouse gas emissions for a marine diesel engine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014), 11336-11345.
12. Tian, J., Tan, J., Hu, N., Liu, T., Wang, Y., Zhong, H., Cheng, J., Zhang, X. Characteristics analysis for total volatile organic compounds emissions of methanol-diesel fuel. *Journal of the Energy Institute*, 91 (2018), 527-533.

# STIKLO IR FOSFORŲ KOMPOZITŲ SINTEZĖ IR CHARAKTERIZAVIMAS

Mantas Norkus<sup>1</sup>, Justina Aglinskaitė<sup>2</sup>, Artūras Katelnikovas<sup>1</sup>, Pranciškus Vitta<sup>2</sup>,  
Ramūnas Skaudžius<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Vilniaus universitetas, chemijos ir geomokslų fakultetas, chemijos institutas, Naugarduko g. 24, 03225,  
Vilnius

<sup>2</sup> Vilniaus universitetas, fizikos fakultetas, fotonikos ir nanotechnologijų institutas, Saulėtekio al. 3, 10257,  
Vilnius

[mantas.norkus@chgf.stud.vu.lt](mailto:mantas.norkus@chgf.stud.vu.lt)

## Įvadas

Šviestukai (LED), kaip kieto kūno šviesos šaltiniai, palaipsniui ėmė pakeisti kaitrines ir fluorescencines lemputes nuo to laiko, kai buvo patobulintas mėlynų LED efektyvumas, kas paskatino greitą jų komercializaciją [1]. Šiuo metu populiariausias metodas išgauti baltai šviesai yra mėlyno LED apjungimas su geltonos spalvos YAG:Ce<sup>3+</sup> fosforu, kuris įprastai disperguojamas silikonuose arba kituose organiniuose polimeruose. Siekiant šviestukus pritaikyti srityse reikalaujančiose didelio diodų ryškumo, reikalingas intensyvesnės emisijos generavimas, kurį galima pasiekti didinant srovės tankį. Tokiu būdu išgaunamas šviesos kiekis ima mažėti nuo tam tikros ribinės vertės, dėl taip vadinamo “efficiency droop” efekto [2]. Siekiant išvengti srovės tankio didinimo poreikio, praktikoje dažniau apsibrėžiama diodų skaičiaus didinimu.

Kylant sandūros temperatūrai komerciškai naudojami silikonai degradoja keisdami šviestukų spalvą, taip pat senstant prarandama dalis šviesos intensyvumo [3]. Vienas dažniausiai aptariamų būdų spręsti šioms problemoms yra fosforų sluoksnio šiluminio laidumo gerinimas, kuris leistų platesnį darbinį LED temperatūros intervalą. Tam fosforai yra disperguojami stiklo, keramikos arba stiklo-keramikos matricose [4].

Darbo tikslas – susintetinti įvairių fosforų ir stiklo kompozitus, juos charakterizuoti rentgeno spindulių difraktometrija, induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrija, atlikti liuminescencijos tyrimus.

## Tyrimo objektas ir metodika

Šiame darbe pagaminti skirtingų sudėčių fosfatiniai stiklai. Stiklo ir fosforų pirmtakai susmulkinami, sumaišomi ir išlydomi mufelinėje krosnyje. Išlydytas skystis išpilamas į metalines formas ir atkaitinamas žemesnėje nei skystėjimo temperatūroje, siekiant pašalinti terminius įtempimus. Paruošti mėginiai šlifuojami iki pastovaus storio ir charakterizuojami rentgeno spindulių difraktometrija, fotoluminescencijos matavimais, o elementinė sudėtis nustatoma induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrija.

## Literatūra

1. S. Nakamura, M. Senoh, S.I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, Japanese Journal of Applied Physics 1996, 35, L74-L76.
2. J. J. Wierer, J. Y. Tsao and D. S. Sizov, Laser & Photonics Reviews 2013, 7, 963-993.
3. M.H. Chang, D. Das, P. V. Varde and M. Pecht, Microelectronics Reliability 2012, 52, 762-782.
4. H. Lin, T. Hu, Y. Cheng, M. Chen and Y. Wang, Laser & Photonics Reviews 2018, 12.

# BISMUTH FERRITE - BARIUM TITANATE SOLID SOLUTION SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Andrius Pakalniškis<sup>1</sup>, Aivaras Kareiva<sup>1</sup>, Gediminas Niaura<sup>2</sup>, Dmitry Karpinsky<sup>3</sup>,  
Siarhei Latushka<sup>3</sup>, Ramūnas Skaudžius<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania

<sup>2</sup>Institute of Chemical Physics, Faculty of Physics, Vilnius University, Sauletekio Ave. 9, LT-10222, Vilnius  
Lithuania

<sup>3</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus  
[andrius.pakalniskis@chgf.vu.lt](mailto:andrius.pakalniskis@chgf.vu.lt)

Piezoelectricity is the ability of a material to generate a charge when mechanical stress is applied or to experience internal mechanical strain resulting from electric fields. This phenomenon was discovered in 1880 by French physicists Pierre and Jacques Currie in single-crystal quartz. Even so, the first practical applications of piezoelectric ceramics began in around world war I and have been widely used in the industries ever since. Nowadays piezoelectric materials are used in actuators, transducers for energy harvesting and so on [1, 2]. Most of these materials are lead-based and have dominated the field of application and research because of their superior properties, their tunability, and formation of the phase boundary. The main lead-based material is lead zirconate titanate  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . However due to rising environmental concerns from lead in current materials and fast mechanical decay accompanied by its ability to be only applied in relatively low temperature the alternatives are needed [3]. For these reasons, new lead-free piezoelectric ceramics are being developed. In lead-free piezoelectric compounds construction of phase boundaries is a very effective way of increasing piezoelectrical properties. However, phase boundaries of lead-free materials often sensitive to temperature and composition. Recently  $\text{BiFeO}_3$  solid solutions have shown to have high piezoelectricity due to the formation of the phase boundary [4]. Because of their high Currie temperature bismuth ferrite, solid solutions could also be used at elevated temperatures. But due to the leakage of current and not clearly defined phase boundaries, further research is needed.

In this work bismuth ferrite – barium titanate ( $\text{XBiFeO}_3 - (1-\text{X})\text{BaTiO}_3$ ) solid solutions with different ratios are prepared by ethylene glycol and citric acid assisted sol–gel method. Obtained samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy. Electrical and magnetic properties were also measured.

**Acknowledgements.** The work has been done in frame of the project TransFerr. This project has received funding from the European Union’s Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 778070.

1. Katzir, S., Who knew piezoelectricity? Rutherford and Langevin on submarine detection and the invention of sonar. Notes and Records of the Royal Society, 2012. **66**(2): p. 141-157.
2. Zhu, X., Piezoelectric ceramic materials: Processing, properties, characterization, and applications. 2010. 1-36.
3. Sahoo, B., PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review AU - Panda, P. K. Ferroelectrics, 2015. **474**(1): p. 128-143.
4. Wu, J., et al., Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures. 2016.**84**: p. 335-402.

# NAUJŲ KONDENSUOTŲ PIRAZOLOPIPERIDINO DARINIŲ SINTEZĖ

Simona Palepšytė<sup>1,2</sup>, Joana Solovjova<sup>1</sup>, Algirdas Šačkus<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Organinės chemijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas

<sup>2</sup> Sintetinės chemijos institutas, Kauno technologijos universitetas, K. Baršausko g. 59, LT-51423 Kaunas  
[simona.plepsyte@ktu.lt](mailto:simona.plepsyte@ktu.lt)

## Įvadas

Piperidonas yra heterociklinis junginys, kuris naudojamas kaip struktūrinis elementas kompleksiniams junginiams sintetinti. Šie heterocikliniai junginiai įeina į biologiškai aktyvių molekulių sudėtį, kurios pasižymi antimikrobinėmis, antioksidacinėmis, priešvėžinėmis savybėmis. Dėl to išauga naujų piperidino junginių sintezės svarba ir jų panaudojimo galimybės. [1] [2] Pirazolas taip pat yra biologiškai aktyvių junginių pirmtakas, įeinantis į analgetikų, antipiretikų, raminamųjų ir kitų vaistų sudėtį. [3] Dėl šių priežasčių, naujų junginių, savo sudėtyje turinčių kondensuotus pirazolo ir piperidino žiedus, paieška tampa vis labiau aktualesnė.

Šio darbo tikslas yra susintetinti naujus įvairiai pakeistus ir kondensuotą pirazolo – piperidino sistemą turinčius junginius.

## Tyrimo objektas ir metodika

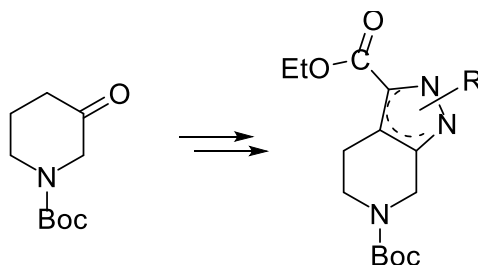
Tyrimo vykdymo eiga susidarė iš dviejų pagrindinių stadijų: darbo sintezės laboratorijoje vykdant chemines reakcijas ir gautų junginių struktūros patvirtinimo analizuojant jų spektrus.

Atliktų cheminių reakcijų eiga buvo tikrinama plonasluoksnės chromatografijos būdu. Junginiai gryninami kolonėlinės chromatografijos būdu.

Junginių cheminei struktūrai patvirtinti buvo atliktos masių spektroskopijos, branduolių magnetinio rezonanso bei IR spektroskopijos analizės.

## Rezultatai ir jų aptarimas

Tiksliniai junginiai buvo gauti sintezę pradėdant nuo komerciškai prieinamo 3-piperidono, kuris buvo transformuotas į ketoesterį. Pastarajam reaguojant su hidrazino hidratu vyksta ciklizacijos reakcija susidarant pirazolo karboksilatui. Pirazolo darinį veikiant įvairiais alkilhalogenidais buvo gauti nauji kondensuotą pirazolo-piperidino sistemą turintys junginiai.



1 pav. Kondensuotą pirazolo – piperidino sistemą turinčių junginių sintezė

## Išvados

Kondensuotą pirazolopiperidino žiedų sistemą turintis junginys sėkmingai gautas vykdant piperidinoketoesterių ciklizaciją su hidrazino hidratu. Atliekant gauto junginio alkilinimą skirtingais alkilinančiais agentais gaunami 1- ir 2-

alkilpirazolopiperidino dariniai. Lyginant jų išeišgas pastebėta, kad daugiau gaunama 2-alkilpirazolopiperidino darinių nei 1-alkilpirazolopiperidino darinių.

#### **Literatūra**

1. Schultz, D. M., Lévesque, F., DiRocco, D. A., Reibarkh, M., Ji, Y., Joyce, L. A., ... Davies, I. W. Oxyfunctionalization of the Remote C–H Bonds of Aliphatic Amines by Decatungstate Photocatalysis. (2017).
2. Ajay Kumar K1 ,\* Pavithra G2 , Renuka N1 , Vasanth Kumar G1 Piperidone analogs: synthesis and their diverse biological applications. (2012)
3. Yıldız, B., Güzel, E., Menges, N., Şişman, İ., & Kasım Şener, M. Pyrazole-3-carboxylic acid as a new anchoring group for phthalocyanine-sensitized solar cells. (2018).

# SKENUOJANČIOS ELEKTROCHEMINĖS MIKROSKOPIJOS TAIKYMAS TIRTI IR MODIFIKUOTI HIBRIDINĖS FOSFOLIPIDINĖS MEMBRANOS PAVIRŠIŲ

Margarita Poderytė\*, Aušra Valiūnienė, Inga Gabriūnaitė

Fizikinės chemijos katedra, Chemijos ir Geomokslų fakultetas, Vilniaus Universitetas, Naugarduko 24, Vilnius,  
LT-03225, Lietuva

\*[margarita.poderyte@chf.stud.vu.lt](mailto:margarita.poderyte@chf.stud.vu.lt)

## Įvadas

Svarbi biologinių ląstelių sudedamoji dalis yra jos membrana, skirianti ląstelę nuo aplinkos bei reguliuojanti medžiagų mainus į ląstelės vidų ir atvirkščiai.<sup>1</sup> Kadangi ląstelių membranos yra sudėtingos sistemos, tyrimams yra kuriami modeliai, galintys atkartoti jų savybes. Viena iš plačiai tiriamų ir modifikuojamų membranų savybių yra selektyvus pralaidumas, kuris gali būti padidintas sukuriant reguliuojamo dydžio poras.<sup>1,2</sup> Skenuojanti elektrocheminė mikroskopija (SECM) yra sparčiai tobulėjanti technologija biologiniuose tyrimuose, kurios registruojamas signalas yra Faradėjinė srovė tekanti ultramikroelektrodu (UME). Kadangi naudojamo UME dydis gali būti skirtingas (nuo kelių nm iki 25 μm), įmanomi matavimai labai mažiems mėginiams su aukštos rezoliucijos duomenimis.<sup>3</sup> Taikant skirtingus jos režimus, galima ištirti membranos paviršines savybes, jas modifikuoti ir detektuoti pasikeitimus.<sup>3,4</sup>

Šio darbo tikslas – taikant skenuojančią elektrocheminę mikroskopiją ištirti hibridinės fosfolipidinės membranos paviršių ir jų modifikuoti elektriniu impulsu.

## Tyrimo objektas ir metodika

Stiklo plokštelė, padengta alavo oksido su įterptais fluoro atomais sluoksniu, buvo naudojama kaip substratas savitvarkio monosluoksniu (SAM) ir fosfolipidinės membranos (BLM) formavimui. Savitvarkio monosluoksniu susidarymui buvo naudojamas oktadeciltrichloro silano (OTS) ir viniltrimetoksi silano (VTS) mišinys. Hibridinė dvisluoksni fosfolipidinė membrana buvo ruošama naudojant vezikulių liejimo metodą. Vezikulių tirpalas paruoštas iš 1,2-dioleoil-sn-glicero-3-fosfocholino (DOPC) ir cholesterolio mišinio (molinis santykis 6:4) fosfatiniame buferiniame tirpale (PBS).<sup>5</sup>

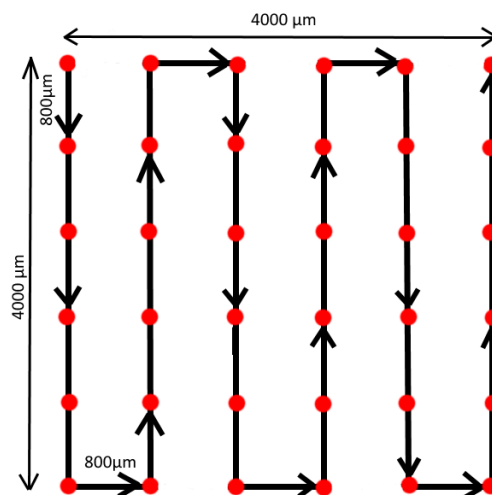
Elektrocheminiai matavimai atlikti naudojant trijų elektrodų sistemą, kurioje platinos (ø 25 μm) UME pajungiamas kaip darbinis elektrodas, platinos viela - pagalbinis ir Ag/AgCl/KCl sot - palyginamasis. Paviršių tyrimai atliekami naudojant skenuojančio elektrocheminio mikroskopo grįžtamojo ryšio metodą artinant UME z ašimi link tiriamjo paviršiaus. Matavimai pirmiausia atlikti, naudojant švaraus, nmodifikuoto FTO stikliuko paviršių ir palyginami su matavimais, atliktais:

1. naudojant SAM-u modifikuotą FTO
2. naudojant fosfolipidine membrana padengtą FTO prieš sąveiką su toksinu fosfolipaze
3. naudojant fosfolipidine membrana padengtą FTO po sąveikos su toksinu fosfolipaze.

Grįžtamojo ryšio metodu nustatytas charakteringas priartėjimo kreivės savitvarkiam monosluoksniui ir fosfolipidinei membranai, vykdoma membranos elektroporacija. Prieš pradėdant elektroporaciją, atliekama priartėjimo kreivė prie fosfolipidinės membranos esant -0,75 V potencialui. Po to, elektrodą laikant 5 μm atstumu nuo paviršiaus, užduodama 1 V įtampa ir laikoma 1,5 min. Po elektroporacijos elektrodas atitolinamas nuo paviršiaus ir priartėjimo kreivės kartojamos, esant -0,75 V potencialui norint užfiksuoti sistemos pasikeitimus. Kreivė prieš elektroporaciją lyginama su kreivėmis po.

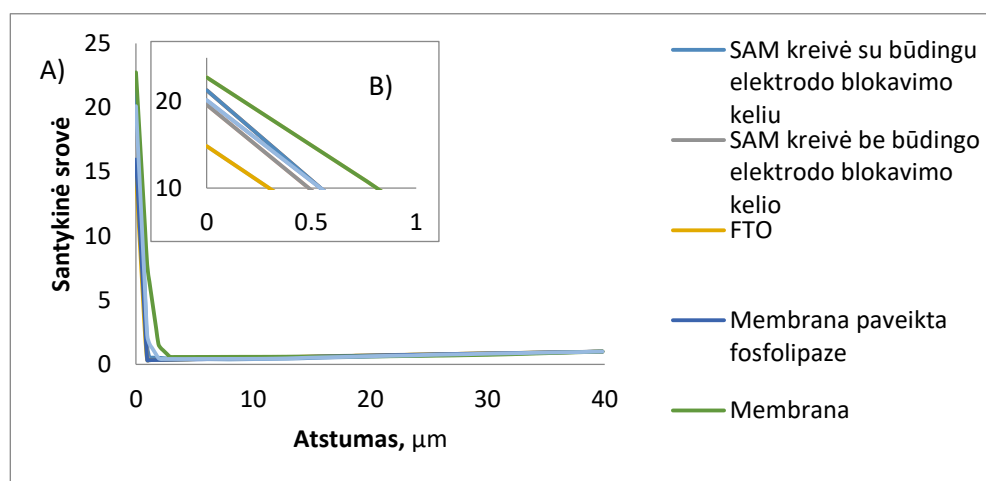
## Rezultatai ir aptarimas

Kiekvienam tiriamajam paviršiui priartėjimo kreivių matavimai kartoti apie 40 kartų, taškus pasirenkant naudojant „gyvatėlės“ metodą pavaizduotą 1 paveikslėlyje. Raudoni taškai vaizduoja vietas kur elektrodas yra artinamas prie paviršiaus. Tuomet jis pakeliamas, perkeliamas 800  $\mu\text{m}$  reikiama kryptimi ir priartėjimas kartojamas. Matuotas plotas – 4000  $\mu\text{m}$  x 4000  $\mu\text{m}$ . Visų eksperimentų metu sistemai užduodamas -0.75 V potencialas Ag/AgCl/KCl<sub>sat.</sub> palyginamojo elektrodo atžvilgiu. Darbinis elektrodas z ašimi artinamas 1  $\mu\text{m/s}$  greičiu pasirinkus mažiausią galimą žingsnį – 1  $\mu\text{m}$ . Aprašant duomenis yra naudojamas normalizavimas: išmatuota srovė dalinama iš pastovios būsenos srovės.

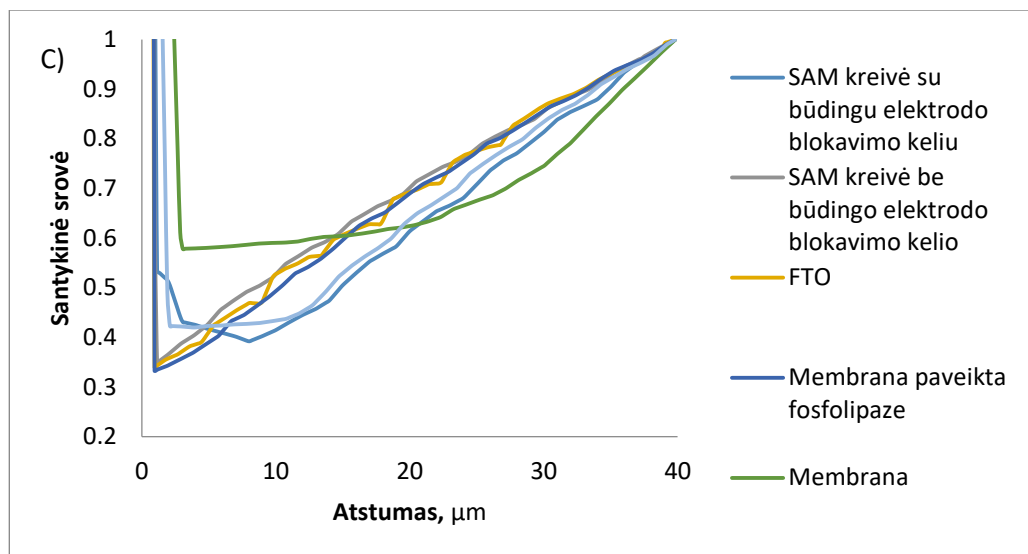


1 pav. SECM priartėjimo eksperimentų prie tiriamų paviršių schematinis vaizdas

Visų gautų kreivių duomenys grupuojami pagal panašias charakteristikas, vidurkinami ir brėžiami grafikai. Gautos kreivės lyginamos tarpusavyje. Pateikiamos trys priartėjimo kreivių skiltys: visas grafikas (2pav. A), padidinta kreivės sritis prieš srovės šuolį (2pav. B) ir srovės stiprio dydis kai atstumas yra 0 (3pav.).



2 pav. Priartėjimo kreivės gautos artinant UME z ašimi. A) visas grafikas, B) galutinis santykinės srovės dydis. Matavimai atlikti esant -0,75 V potencialui Ag/AgCl/KCl<sub>sat.</sub> atžvilgiu.



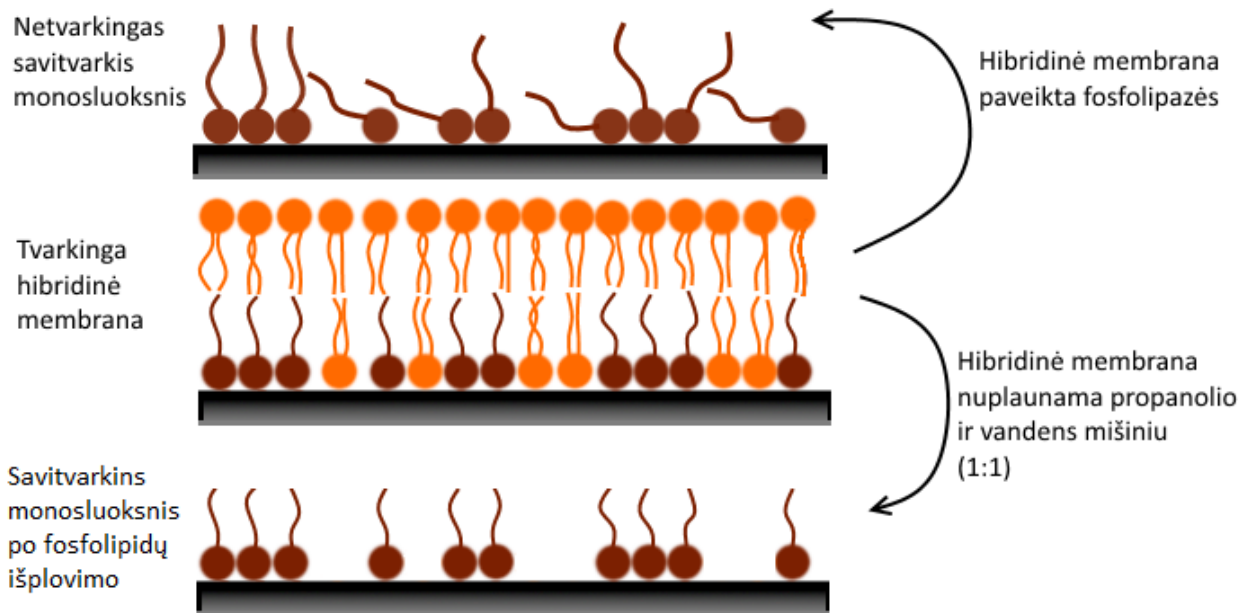
3 pav. Priartėjimo kreivės artinant UME z ašimi dalis prieš srovės šuolį. Matavimai atlikti esant  $-0,75$  V potencialui  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$  atžvilgiu.

Gautos priartėjimo kreivės prie SAM yra dviejų tipų: kai stebimas elektrodo blokavimo kelias prieš paliečiant paviršių (prieš stiprų srovės šuolį) ir kai nestebimas. Didžioji dalis priartėjimų (80%) gauta be elektrodo blokavimo kelio, kita dalis (20%) su. Lyginant su priartėjimo kreive atkta ant FTO paviršiaus, galima pastebėti, jog srovės šuolis ant SAM (nuo 0.3 iki 20-22 santykinės srovės vienetų) yra didesnis nei ant FTO (nuo 0.3 iki 15 santykinės srovės vienetų). Kadangi reali srovė pasiekus paviršių abiem atvejais yra vienoda ( $-937\text{nA}$ ), tai reiškia, kad elektrodas prie SAM yra labiau blokuojamas. Iš to daroma išvada, kad savitvarkio monosluoksniu plėvelė toje vietoje yra susiformavusi. Kadangi priartėjimo kreivės tirtame paviršiuje yra dviejų tipų daroma prielaida, kad savitvarkio monosluoksniu molekulės nėra pilnai tvarkingai išsidėstę. Spėjama, jog tose vietose, kur elektrodas yra blokuojamas (stebimas elektrodo blokavimo kelias) prieš paliečiant paviršių yra tam tikros molekulių sankaupos pavaizduotos 4 paveikslėlyje.

Atlikus priartėjimo kreivių eksperimentą prie membranos, buvo pastebėta, jog ji tvarkingiau blokuoja paviršių negu SAM, tačiau defektai taip pat yra būdingi. Elektrodui artėjant link membranos paviršiaus, jis blokuoti pradamas anksčiau. Būdingas „blokavimo kelias“ vidutiniškai yra  $30\ \mu\text{m}$  (laikant, jog membrana yra tose paviršiaus vietose, kur elektrodas blokuoti pradamas nuo  $15\ \mu\text{m}$  iki  $50\ \mu\text{m}$  virš paviršiaus).

Membraną nuplovus propanolio ir vandens mišiniu, visame paviršiuje gautos panašios priartėjimo kreivės su  $10\ \mu\text{m}$  elektrodo blokavimo keliu. Matoma, jog šios priartėjimo kreivės ir savitvarkio monosluoksniu, su būdingu apie  $10\ \mu\text{m}$  elektrodo blokavimo keliu, yra beveik vienodos. Iš to daroma prielaida, jog savitvarkio monosluoksniu molekulės po fosfolipidų išplovimo paviršių blokuoja tolygiau (4pav.).

Kadangi fosfolipazė yra fermentas, kuris hidrolizuoja fosfolipidus riebalų rūgštis ir kitas lipofilines medžiagas taip sunaikindamas membraną, daroma prielaida, jog fosfolipazės poveikis stebimas tose paviršiaus vietose, kur priartėjimo kreivės yra panašios į priartėjimą prie savitvarkio monosluoksniu. Lyginant priartėjimo kreives prie membranos nuplautos propanoliu ir membranos paveiktos fosfolipaze, matomas skirtumas. Spėjama, priešingai nei plaunant propanoliu, po fosfolipazės poveikio savitvarkio monosluoksniu molekulės išlieka netvarkingo išsidėstymo (4pav.).

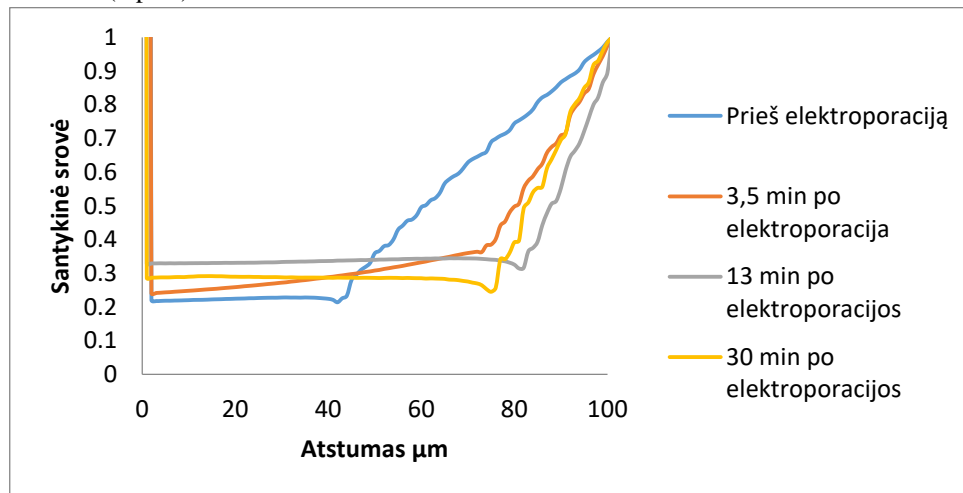


4 pav. Paviršių tyrimų rezultatų schematinis vaizdas

#### Fosfolipidinės membranos elektroporacija

Žemiau pateiktuose grafikuose, matoma, jog prieš elektroporaciją elektrodo blokavimo kelias buvo 40  $\mu\text{m}$ . 1 V įtampą palaikius virš tokios membranos 1,5 min pasikeitimai nebuvo stebimi. Todėl eksperimentas buvo kartojamas tokia seka: UME esant 5  $\mu\text{m}$  atstumu nuo paviršiaus, užduodama 1 V įtampa, kuri laikoma 1,5 min, tuomet 1 min laiko išjungiama ir dar kartą užduodama bei laikoma 1,5 min.

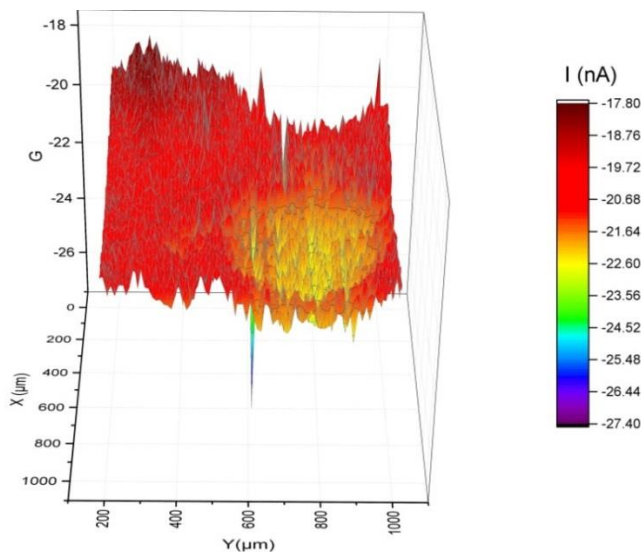
Kadangi toliau nagrinėjami elektrodo blokavimo kelio pasikeitimai, priartėjimo kreivės pateikiamos iki įvykstant srovės šuoliui (5 pav.).



5 pav. Priartėjimo kreivės gautos artinant UME z ašimi prieš elektroporaciją ir po. Matavimai atlikti esant -0,75V potencialui Ag/AgCl/KCl<sub>sotus</sub> atžvilgiu.

Iš grafikų matoma, jog elektrodo blokavimo kelias po elektroporacijos pailgėjo dvigubai, bei sistema per pusvalandį negrįžo į pradinę padėtį. Daroma prielaida, jog membranoje atsirado poros, kurioms užsidarinėjant fosfolipidai toje vietoje suformavo ne dvisluoksnį, tačiau kelių sluoksnių darinį.

Po šio eksperimento, membranos paviršius buvo skenuojamas norint gauti paviršiaus topografiją (6pav.).



6 pav. Paviršiaus skenavimas x, y ašimis palaikant pastovų 40  $\mu\text{m}$  atstumą nuo paviršiaus. Skenavimas atliktas uždavus sistemai  $-0,75\text{V}$  potencialą  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{solus}}$  elektrodo atžvilgiu. Skenuotas plotas  $1\text{mm}^2$ . Elektrodo žingsnis -  $10\mu\text{m}$ , greitis -  $10\mu\text{m}/\text{s}$ .

Gautoje paviršiaus topografijoje aiškiai matomas paviršiaus heterogeniškumas. Kadangi skenavimas užtruko 11 val., daroma išvada, kad įvykdytas negrįžtamas membranos modifikavimas.

#### Išvados:

1. Išnagrinėtas ir praktiškai pritaikytas SECM veikimo principas tiriant elektrai laidžius ir nelaidžius paviršius.
2. Grįžtamojo ryšio metodu nustatytos charakteringos priartėjimo kreivės prie, FTO, SAM ir membranos. Atliekant daug tikslingų priartėjimo eksperimentų, SECM gali būti taikomas lokaliai nustatyti membranos defektus ir toksino poveikį.
3. Parodyta, jog skenuojančio elektrocheminio mikroskopo grįžtamojo ryšio metodas gali būti naudojamas fosfolipidinės membranos modifikavimui.

#### Literatūra:

- [1] Chance, B., Mueller, P., De Vault, D., & Powers, L. (1980). Biological membranes. *Physics Today*, 33(10), 32–38.
- [2] Bangham A.D., Hill M.W., Miller N.G.A. (1974) Preparation and Use of Liposomes as Models of Biological Membranes. In: Korn E.D. (eds) *Methods in Membrane Biology*. Springer, Boston, MA
- [3] Daniel, M. (2012). *Micro- and Nanopatterning Using Scanning Electrochemical Microscopy*. Scanning Electrochemical Microscopy, Second Edition, 489–524.
- [4] Edwards, M. A., Martin, S., Whitworth, A. L., Macpherson, J. V., & Unwin, P. R. (2006). Scanning electrochemical microscopy: Principles and applications to biophysical systems. *Physiological Measurement*, 27(12).
- [5] Gabriunaite, I., Valiūnienė, A., & Valincius, G. (2018). Formation and properties of phospholipid bilayers on fluorine doped tin oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 283, 1351–1358.

# MIKROBIOLOGINĖS TARŠOS VAISTAŽOLĖSE IDENTIFIKAVIMAS IR MAŽINIMAS

R. Povilavičiūtė<sup>1\*</sup>, R. Skaudžius<sup>1</sup>, D. Budrevičius<sup>1</sup>, J. Jurgelevičiūtė<sup>2</sup>, E. Lastauskienė<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Chemijos institutas, Naugarduko gatvė 24, LT - 03225 Vilnius, Lietuva;

<sup>2</sup> Gyvybės mokslų centras, Saulėtekio al. 7, LT- 10257 Vilnius, Lietuva;

\*elektroninis paštas: roberta.povilaviciute@chgf.stud.vu.lt

## Įvadas

Vaistažolės ir jų produktai yra plačiai naudojami maisto produktuose, maisto papilduose ir farmacijos pramonėje visame pasaulyje, todėl labai svarbu užtikrinti žaliavų ir produktų kokybę ir saugą. Priklausomai nuo išorinių veiksnių, galutinėje augalinėje medžiagoje yra įvairių teršalų. Šis darbas koncentruotas į biologinę taršą, kurios neįmanoma pamatyti plika akimi. Bakterijos ir jų sporos, pelėsiai, mielės, virusai ir kiti mikroorganizmai ant augalo gali apsunkinti žaliavų saugojimą ir kokybės užtikrinimą [1-2]. Augalų mikrobiologinis užterštumas yra neišvengiamas, todėl leistini nepatogeninių organizmų kiekiai nustatomi pagal žolelių naudojimo pobūdį. Tačiau augalų, kurie turi toleruotiną bakterijų ar pelėsių kiekį, naudojimas gali turėti įtakos vaistažolių vartotojams, turintiems silpną imunitetą.

Arbata yra vienas iš populiariausių vaistažolių produktų visame pasaulyje. Jie taip pat plačiai naudojami ligininėse, tačiau kai kurios arbatos bakterijos ar pelėsiai yra atsparūs antibiotikams ir gali sukelti infekcijas. Vienas iš būdų sumažinti mikrobiologinį užterštumą yra tinkamas paruošimas – labai svarbi vandens temperatūra ir užplikymo trukmė. Kadangi kai kurie mikroorganizmai negali išgyventi virš tam tikros temperatūros, patartina pilti maždaug 90°C temperatūros vandenį. Tačiau bakterijų sporos yra atsparios terminiam apdorojimui, temperatūros šokas gali sukelti sporų augimą [2-3].

Pelėsiai yra plačiai paplitę natūralūs teršalai atmosferoje. Mokslininkai tikina, kad lapai ir kitos augalo dalys virš dirvožemio yra užteršti pelėsiais. Būtent pastarieji yra potencialūs alergenai ir mikotoksinų gamintojai. Šios cheminės medžiagos yra vėžinės ir gana stabilios ir išlieka po pelėsių ar grybų mirties [4-5].

Mikrobiotos sunaikinimas yra pagrindinis iššūkis, nes skirtingi mikroorganizmai gali išgyventi skirtingomis sąlygomis, ir turi būti atsižvelgta į cheminę augalo sudėtį, nepažeidžiant aktyviųjų komponentų. Etileno oksidas buvo naudojamas taršai mažinti, bet jis buvo uždraustas 1989 metais. Gama spinduliuotė yra viena iš teršalų alternatyvų, tačiau nėra visiškai iširtas poveikis žaliavų veikliosioms medžiagoms [6-7]. Tyrime išbandėme kitus alternatyvius metodus – elektroporaciją ir šaltos plazmos dezinfekciją. Pastaroji yra labai perspektyvi, nes tai yra neterminis metodas, kuris greičiausiai sumažintų biologinį žolelių užterštumą be ypatingų cheminės sudėties pokyčių [8].

## Tyrimo objektas ir metodika

Tirta keletas Lietuvos rinkoje cirkuliuojančių produktų žaliavų. Pataisų sporos (*lycopodium clavatum*), ugniažolių žolė (*herba chelidonii*), jonažolė (*herba hypericum perforatum*), ramunėlių žiedų ir žiedkočių mišinys (*flos chamomilla recutita*), balkšvųjų gysločių sėklų luobelės (*plantaginis ovatae seminis tegumentum*).

Mikroorganizmų išskyrimas ir kultivavimas. Mikroorganizmai perkeliama iš vaistažolių į skystą terpę – žaliavas užpylus 1M D-Sorbitolio tirpalu ir homogenizuojant tirpalą naudojant kratytuvą. Pirminis organizmų kultivavimas – po 5 minučių homogenizavimo 100 μl tirpalo buvo glaistoma ant išdžiovintų terpių petri lėkštelėse ir inkubuojama termostate esant 37°C temperatūrai apie 24–30 valandų. Iš pradžių kiekvienas mėginys užsėtas skirtingose agarizuotose terpėse YPD (mielių ekstraktas, peptonas, gliukozė), TSA (triptono sojų agaras) ir LB (peptonas, mielių ekstraktas, NaCl). Norint atskirti kultūras, atliktas mikrobiologinis klonavimas – vizualiai skirtingos išvaizdos ir morfologijos kultūros izoliuojamos naujai paruoštose petri lėkštelėse ir auginamos anksčiau minėtomis sąlygomis. Pastarasis veiksmas kartotas tol, kol iš visų penkių mėginių buvo izoliuotos plika akimi matomos skirtingos kultūros. Mikroorganizmų ląstelių morfologija visų pirma buvo nustatoma žiūrint pro Olympus CX21 mikroskopą naudojant aliejaus-imersinį objektyvą. Galiausiai norint identifikuoti mikroorganizmus buvo išskiriama jų genomine DNR

naudojant Thermo Scientific GeneJET Genomic DNA Purification Kit rinkinį ir protokolą. Atlikta DNR elektroforezė, norint įsitikinti išskyrimo efektyvumu. Atlikta polimerazės grandininė reakcija, norint padauginti išskirtus tikslinius genus. Išvalyti mėginiai siūsti į Nanodiagnostikos centrą sekoskaitai.

Mikroorganizmų naikinimas. Pirmiausiai mikroorganizmai buvo veikiami mikrosekundiniu impulsiniu elektriniu lauku. Tai atliekama kultūrą šviežiai užauginus skystoje terpėje, surinkus ląsteles ir paveikus skirtinga elektrine įtampa nuo 2 iki 17 kV/cm, impulso trukmė 0,5-1  $\mu$ s, karojama 5 kartus. Po poveikio ląstelės vėl užsėjamos agarizuotose terpėse petri lėkštelėse ir po 24-30 valandų stebimas vizualus pokytis. Naudotas VGTU mokslininkų sukurtas mikrosekundinis pulsuojančio elektrinio lauko generatorius.

Naudotas nedestrukcinis dezinfekcinis metodas – vaistažolių veikimas šalta plazma naudojant Plasma Cleaner PDC-002-CE medium režimu be papildomų dujų, jonizuojant laboratorijos orą. Plazma veikiama pačios vaistažolės ir po poveikio mikroorganizmai buvo išskirti iš žolelių ir auginti YPD ir TSA terpėse.

## Rezultatai ir jų aptarimas

Išskyrus mikroorganizmus iš vaistažolių, nustatyta, jog kiekviename iš mėginių gausu įvairių kultūrų. 1 paveiksle matyti įvairovė po pirmojo užsėjimo. Palaipsniui izoliuojant vizualiai skirtingai atrodančias kultūras buvo atskiriami skirtingi mikroorganizmai. Pastebėta, jog organizmai gausiau auga turtingesnėse terpėse – YPD ir TSA. Organizmai auginti termostate 37°C temperatūroje vidutiniškai 24–30 valandų, vėliau lėkštelės aptraukiamos parafilmo juostele, norint išvengti užkrato ar užaugintų organizmų pasklidimo, ir mėginiai laikomi šaltame kambaryje (~6 °C).

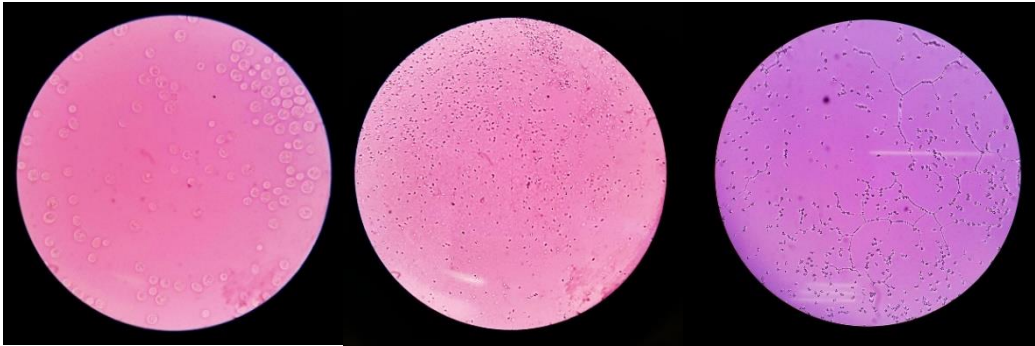


**1 pav.** a – kultūros po pirmo užsėjimo iš balkšvųjų gysločių sėklų luobelų , b, c – klonuotos kultūros iš to paties mėginio, d, e, f – klonuotos kultūros iš jonažolės

Po kultūrų klonavimo vizualiai skirtingi 33 mėginiai buvo tiriami stebint per mikroskopą, norint nustatyti kokiais mikroorganizmų grupei jie priklauso. Šiuo atžvilgiu esminis išskirstymas – prokariotas arba eukariotas. 2 paveiksle a aiškiai matyti, jog a yra mielė/grybas, b yra bakterijos, turi vieną iš joms būdingų – lazdelinę formą. Antro paveikslo c dalyje matoma struktūra išsiskiria iš visų kitų tirtų mėginių, kadangi matyti bakterijos siūlinės struktūros, kurios gali būti grybų hifai arba tam tikrų bakterijų struktūros, bet tiksliam nustatymui reikalingi papildomi tyrimai.

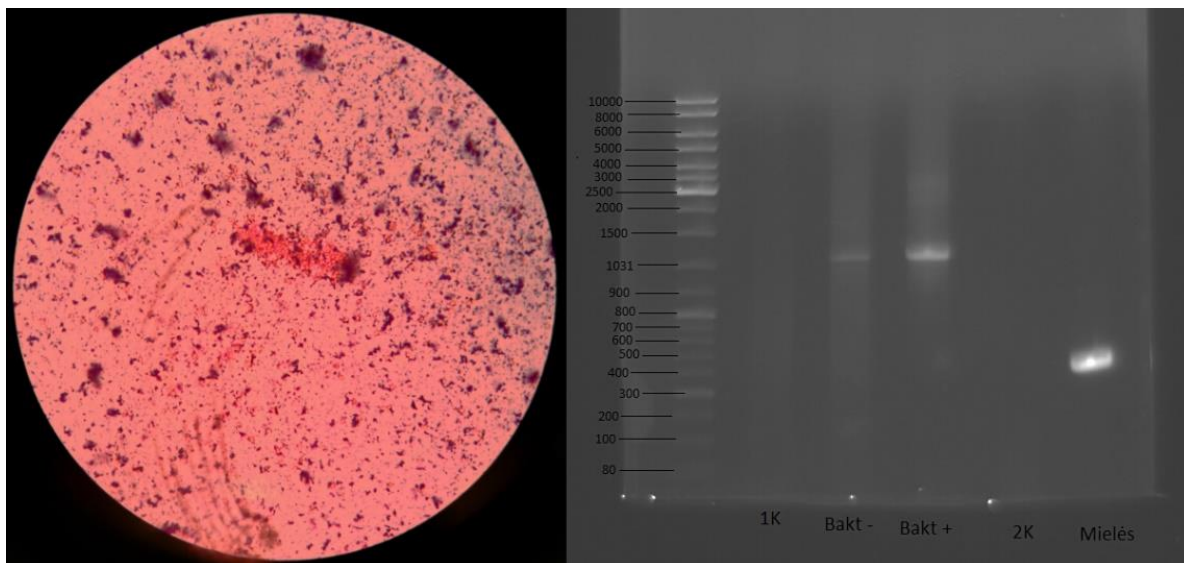
Tolimesniems tyrimams buvo pasirinkti trys mikroorganizmai: I – 2 paveiksle c parodyta bakterija, turinti siūlinių struktūrų, II – geltonos spalvos mikroorganizmas – bakterija, paimta iš lėkštelės, kurioje buvo matyti organizmų

mažėjimas po poveikio plazma ir III – rožinės spalvos eukariotas, kuris auga visuose tirtuose mėginiuose įvairiose terpėse, toliau jos ir bus žymimos, kaip atitinkamas mikroorganizmų mėginys (I, II arba III).



**2 pav.** a – iš ugniažolių žolės užaugintas rožinės spalvos mikroorganizmas - eukariotas, b – pataisų sporose gyvenantis organizmas - bakterija, c – ugniažolių žolėje augantis organizmas – bakterijos su siūlinėmis struktūromis

Gramo metodu buvo nustatyta, jog plazma veiktos bakterijos yra gram-neigiamos II mėginys, o I mėginys yra gram-teigiamas (3 paveiksle a). Tuomet vadovaujantis DNR gryninimo protokolu buvo išskirtos šių trijų organizmų genominės DNR. Po polimerazės grandininės reakcijos atlikta DNR elektroforezė (3 paveiksle b). Įsitikinta, jog nėra pašalinių produktų, nustatyti DNR dydžiai naudojant GeneRuler markerį. Atlikus sekoskaitą organizmai buvo identifikuoti: III – *rhodotorula sp.*, II – *pantoea sp.*, I – *bacillus sp.*. Tiriamos mielės sintetina pigmentus, kurių dėka jos yra oranžinės/raudonos spalvos (1 paveiksle f) ir blokuoja tam tikrus šviesos bangų ilgius taip apsaugodamos ląsteles nuo žalingo poveikio. Kai kurios *rodotorula sp.* genties rūšys yra patogeninės ir gali sukelti kraujotakos infekcijas. Gram-neigiamą bakterijų gentis – *pantoea sp.* – gelsvos spalvos mikroorganizmas, kuris taip pat žinomas, kaip patogeninis organizmas. *Bacillus sp.* bakterijos (2 paveiksle c) yra plačiai paplitusios dirvožemyje ir gali išgyventi ekstremaliose sąlygose: esant aukštam pH, aukštai temperatūrai, didelei druskos koncentracijai. Priklausomai nuo rūšies, pasižymi įvairiomis savybėmis – *B. thuringiensis* yra vabzdžių patogenas ir naudojamas kontroliuoti kenkėjams. Daugelis *Bacillus sp.* atstovų išskiria didelius fermentų kiekius, kurie vėliau panaudojami įvairiose srityse.



**3 pav.** a paveiksle – vaizdas pro mikroskopą nudažius bakterijas Gramo metodu, b – gelio po elektroforezės nuotrauka, dešinėje pusėje markeris ir sužymėti DNR dydžiai, bazių poromis

Atskyrus ir identifikavus mikroorganizmų gentį buvo atrinkta viena eukariotų kultūra iš ugniažolių žolės mėginio užauginto ant YPD terpės ir viena bakterijų kultūra iš jonažolės mėginio užauginto ant YPD terpės. Prieš elektroporacijos bandymą kultūros buvo atšviežintos – iš naujo užsėtos ant naujos petri lėkštelės, o vėliau augintos skystoje terpėje 12–16 valandų. Ląstelės surinktos centrifuguojant, plaunamos steriliu dejonizuotu vandeniu ir sorbitoliu. 50  $\mu$ l patalpinama specialioje 1 mm skersmens kiuvetėje ir veikiama mikrosekundiniu impulsiniu elektros lauku. Po poveikio ląstelės iš kiuvetės plaunamos 200  $\mu$ l sorbitoliu ir užsėjamos agarizuotoje terpėje. Taip pat užsėjama kontrolė, neveikta elektriniu lauku prieš bandymo pradžią ir viena po bandymo, norint įsitikinti, kad organizmai nežūva savaime laikui bėgant. Elektrinis laukas veikia ląstelių membranas ir organelės difunduoja iš ląstelės, todėl vizualiai matyti (4 paveikslas) organizmų mažėjimas didinant įtampą. Tiriant tiek eukariotus, tiek prokariotus, nustatyta panaši ląstelių mažėjimo tendencija, didinant elektrinio lauko įtampą.



**4 pav.** a – mikroorganizmas, neveiktas elektriniu lauku (1 kontrolė), b, c, d, e – organizmai veikti 2,7,12,17 kV/cm elektrine įtampa atitinkamai 1  $\mu$ s po 5 impulsus, f – 2 kontrolė

Vėliau vaistažolės veikiamos šalta plazma. Šis metodas turi daug privalumų – nėra terminio poveikio, žaliavą galima veikti tokią, kokia ji yra, nereikia papildomai išskirti mikroorganizmų prieš poveikį. Žolės patalpinamos vienu sluoksniu mažose (50 mm diametro) stiklinėse petri lėkštelėse ir veikiamos plazma sandariame plazminiame paviršiaus dezinfekcijos aparate. Po poveikio jos steriliai perkeliama į 2 ml mėgintuvėlius, sveriamos ir užpilamos 1M sorbitolio tirpalu. Užsėjus kultūras stebima kultūrų užaugimo pokyčio priklausomybė nuo veikimo šalta plazma laiko. Kaip matyti 5 paveiksle jonažolių žolė buvo veikta šalta plazma vis didinant veikimo laiką 5 minutėmis. Ryškus sumažėjimas matomas tarp kontrolinio mėginio ir 15 minučių poveikio. Vėliau plika akimi sunku pasakyti ar kultūrų mažėja ar jos pasikeičia ir užauga tik atsparesnės. Tyrimo metu bandoma rasti optimalius veikimo laikus ir intervalus tarp jų, kad būtų galima išvelgti tikslesnes tendencijas ir priklausomybes, tačiau dabartiniai rezultatai įrodo, jog poveikis yra.



**5 pav.** a – mikroorganizmai užauginti iš jonažolės, neveikti šalta plazma, b, c, d, e – jonažolės buvo paveiktos šalta plazma 10,15,20,25 minutes atitinkamai

## Išvados

1. Tirtose vaistažolėse nustatyta gausi mikroorganizmų įvairovė.
2. Po kultūrų klonavimo pavyko atskirti vizualiai skirtingos morfologijos mikroorganizmus. Identifikuota 10% eukariotų ir 90% prokariotų.

3. Atlikus sekvenavimą, identifikuoti mikroorganizmai: I – *bacillus sp.*, II – *pantoea sp.*, III – *rhodotorula sp.*, iš kurių II ir III remiantis literatūra galimai yra patogeniški žmogui.
4. Elektrinio lauko mikroimpulsais paveikus ląsteles matomas jų mažėjimas didinant elektrinę įtampą, tačiau norint naikinti mikroorganizmus šiuo metodu, reikia juos išskirti iš arbatžolių prieš veikimą.
5. Šalta plazma yra daug patogesnis būdas naikinti mikroorganizmus vaistažolėse. Didžiausias poveikis nustatytas paveikus 15 min., stebimas net 99% mikroorganizmų kolonijų skaičiaus sumažėjimas.

## Literatūra

1. Posadzki, Paul, et al. “Contamination and Adulteration of Herbal Medicinal Products (HMPs): an Overview of Systematic Reviews.” *European Journal of Clinical Pharmacology*, vol. 69, no. 3, 2012, pp. 295–307.
2. Kosalec, Ivan, et al. “Contaminants of Medicinal Herbs and Herbal Products.” *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, vol. 60, no. 4, Jan. 2009.
3. Vidović, Senka, et al. “Screening of Changes in Content of Health Benefit Compounds, Antioxidant Activity and Microbiological Status of Medicinal Plants during the Production of Herbal Filter Tea.” *Industrial Crops and Products*, vol. 50, 2013, pp. 338–345.
4. Sanzini, Elisabetta, et al. “Quality Control of Plant Food Supplements.” *Food & Function*, vol. 2, no. 12, 2011, p. 740.
5. Rizzo, Inés, et al. “Assessment of Toxigenic Fungi on Argentinean Medicinal Herbs.” *Microbiological Research*, vol. 159, no. 2, 2004, pp. 113–120.
6. Kim, Mi-Jung, et al. “Effects of Gamma Irradiation on Microbial Contamination and Extraction Yields of Korean Medicinal Herbs.” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 57, no. 1, 2000, pp. 55–58.
7. Kumar, Sanjeev, et al. “Microbial Decontamination of Medicinally Important Herbals Using Gamma Radiation and Their Biochemical Characterisation.” *Food Chemistry*, vol. 119, no. 1, 2010, pp. 328–335.
8. Mitra, A. et al., 2013. Inactivation of Surface-Borne Microorganisms and Increased Germination of Seed Specimen by Cold Atmospheric Plasma. *Food and Bioprocess Technology*, 7(3), pp.645–653.

# NEW METHOD FOR WATER PURIFICATION FROM IRON IONS BY MATERIALS WITH CAPILLARY ACTION

Iaroslav Radovenchyk<sup>1</sup>, Inna Trus<sup>1</sup>, Vita Halysh<sup>1</sup>, Margarita Skiba<sup>2</sup>

<sup>1</sup> National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, 37, Prosp. Peremohy, 03056, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup> Ukrainian State University of Chemical Technology, 8, Prosp. Gagarina, 49000, Dnipro, Ukraine  
[r.yar@ukr.net](mailto:r.yar@ukr.net)

Among all the pollutants of natural and waste waters, iron is one of the most common components that adversely affect humans, other organisms and parameters of water bodies. Therefore, during using and consuming natural waters, and discharging sewage into surface water bodies, it is necessary to remove iron compounds from the aquatic environment.

The use of capillary materials in water purification processes is a promising area of research. The use of capillary materials allows one to conduct deep and efficient water purification from different types of contaminants simultaneously (microorganisms, suspended substances, organic and inorganic compounds) [1, 2, 3]. Aim of the work is to study the filtration process using capillary materials for water purification from iron ions.

The objects of this work were model solutions of natural water and water systems of centralized supply with different initial concentrations of total iron (1, 2, 5, 10, 15 mg/dm<sup>3</sup>). A tourniquet of material with capillary properties, which used as a filter, was placed to vessel with a model solution. One end of the filter is immersed in the model solution, the other is pulled out of the vessel. Under the influence of the surface tension of the liquid, it rises over the capillaries of the filter and due to the difference in the levels of the liquid phase at the ends of the filter, it scans into another vessel. Samples of purified water were collected from the collective capacity and parameters of the solution were determined.

The material of the filter can be chosen depending on the properties and characteristics of the components of the model solution. Experiments were carried out with the application of capillary filters based on cotton fabric due to its availability and low cost, compared to other materials. The application of materials with capillary action in the process of waters purification of different origin has a high efficiency and may be an alternative to such methods of reducing the content of iron as aeration or settling. It was established that the efficiency of oxidation of iron ions in capillary materials is much higher compared to traditional settling. The optimum pH value for the effective transition of divalent iron to trivalent form is 6,55 and 6,35 for capillary method and settling, respectively. It was found out that the transition of iron ions of divalent to the trivalent form significantly depends on the contact area of the capillary filter with air. The larger the contact area, the more intense the reduction of the total iron content is occurred. The highest efficiency of the process is at a contact area of 75 cm<sup>2</sup>. It was shown that the higher the initial content of iron ions in the water, the slower iron ions removal. The increase in water temperature intensifies the process of transition of iron ions into a trivalent form. This effect is observed both with the use of capillary filters and during settling. During settling, the increase in temperature from 20 to 50 °C slightly affects the processes of transition of Fe<sup>2+</sup> into Fe<sup>3+</sup>. However, the increase in temperature to 50 °C during capillary method, the intense transition of divalent iron ions into a trivalent form is observed.

It can be concluded, that the use of methods based on the capillary action is a quite simple, cost-effective method that allows the creation of new technologies for the purification of natural water and sewages from iron ions.

## References

1. H.A. Fadel, Water treatment by fabric capillary action: New technique with ancient origins. Journal AWWA, vol. 106, 44-50 (2014).
2. H.F. El-Gamal, A.M. El-Hadidy, H.A. Fadel, Investigation of a new water treatment method: by fabric capillary action. Seventeenth International Water Technology Conference (IWTC17, Istanbul), 1-6 (2013).
3. M. Helmy, M. El Nadi, T. Sabry et al. Improving wastewater effluent of septic tank using capillarity action. Journal of Mechanical and Civil Engineering, vol. 15, 64-69 (2018).

# KAVOS TIRŠČIŲ CHEMINĖS SUDĖTIES BEI SAVYBIŲ ANALIZĖ IR VERTINIMAS

Dovilė Ragauskaitė, Rasa Šlinkšienė

Kauno Technologijos Universitetas Cheminės technologijos fakultetas  
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra, Radvilėnų pl.19, LT-50254, Kaunas  
[dovile.ragauskaite@ktu.edu](mailto:dovile.ragauskaite@ktu.edu)

## **Įvadas**

Nuolat didėjantis uždaru beatliekinių technologinių ciklų populiarumas, kuris tiesiogiai susijęs su augančiu susirūpinimu dėl aplinkos taršos ir klimato kaitos, skatina ieškoti būdų kaip kenksmingas bei agresyvias chemines medžiagas iš kurių gaunami įvairūs produktai pakeisti draugiškomis aplinkai arba kaip efektyviai panaudoti buityje ir kitose pramonės šakose susidaranti atliekos. Viena iš tokių draugiškų aplinkai buityje susidaranti atliekų yra kavos tirščiai.

Kalbant apie kavą pirmiausia akcentuojama, kad tai – populiarus (antrasis pagal populiarumą pasaulyje) gėrimas įvairiais būdais gaminamas iš kavamedžio krūmo vaisių [1]. Nepriklausomai nuo to kokių būdų ruošiamas šis gėrimas, visuomet susidaro didelis kiekis atliekų, vadinamų kavos tirščiais. Po džiovavimo šios sausos, birios atliekos, neskleidžia nemalonaus kvapo ir gana ilgą laiką gali būti sandėliuojamos neaukštos temperatūros ir standartinės drėgmės sąlygomis. Tačiau kavos tirščiai, kaip ir kitos biologiškai skaidžios atliekos, jeigu nėra apdorojami ir tinkamai sandėliuojami, laikui bėgant pradeda keistis, t. y. pelyti arba skilti skleidžiant šiltnamio efektą sukeliančias dujas (daugiausiai – metaną) [2]. Apie 93 % šių atliekų yra pašalinama kartu su komunalinėmis atliekomis ir tik apie 7 % yra panaudojama [3].

Kavos tirščiai gali būti naudojami ne tik buityje, bet ir pramonėje. Viena iš alternatyvų yra biodyzelino gamyba. Gaminant kurą kavos tirščiai sumaišomi su heksanu ir kaitinami 2 valandas 60 °C temperatūroje, norint išskirti riebalus. Po to iš mišinio yra išgarinamas heksanas ir į riebalus įvedamas metanolis ir katalizatorius. Kaip šalutinis produktas išsiskiria glicerolis, kuris taip pat turi būti atskirtas iš biokuro [4].

Taip pat tirščiai gali būti panaudojami kaip užteršto vandens valymo filtras. Kavojėje esantys cheminiai junginiai, tokie kaip sočiosios riebalų rūgštys, celiuliozė, ir polifenoliai suriša sunkiuosius metalus panašiai kaip ir aktyvinta anglis. Pridedant į kavą cukraus ir silikono gaunamas porėtos struktūros gaminys, kurį įmerkus į vandenį cukrus ištirpsta, palikdamas atviras poras kurios absorbuoja metalo jonus [5].

Tirščiai gali būti panaudojami ir kaip šiluminės energijos šaltinis, kaloringumu nenusileidžiantis net pjuvenoms. Kadangi 100 kg kavos tirščių yra 52,2 kg anglies, deginant išsiskiria net 4630 MJ/kg šilumos [6].

Literatūroje [7] teigiama, kad kavojėje yra gausu pagrindinių maisto medžiagų kalio ir azoto, taip pat ir antrinių augalų maisto elementų. Kavos tirščiai gali tapti komposto sudedamąja dalimi arba net pagrindu. Dalis daržininkų kavos tirščius taip pat naudoja ir kaip mulčiavimui skirtą medžiagą, be to jie vilioja sliekus, kurie supurena žemę [8]. Jungtinėje Karalystėje esančiame grybų ūkyje, auginimui yra naudojami iš restoranų surinkti kavos tirščiai. Naudojant kavos tirščius grybų auginimui gaunamas žymiai didesnis derlius. Grybai auginami su tirščiais pasižymi tokia pat maistine verte kaip ir auginami ant šiaudų [9]. Įvairiuose literatūros šaltiniuose yra pateikiama pavyzdžių kai kavos tirščiai gali būti panaudojami šliužų ir sraigčių atbaidymui, kadangi juose esantis kofeinas neigiamai veikia kenkėjus. Taip pat gaminant vištų lesalą, masalą žuvisms [10]. Tačiau iki šiol populiariausias kavos tirščių panaudojimo būdas yra dirvos struktūros ir savybių gerinimas. Todėl buityje dažniausiai kavos tirščiai yra naudojami kaip trąšos rūgščių dirvą mėgstantiems augalams (ir kambariniams, ir lauko) tręšti arba kaip kosmetinė, abrazyvinis efektu pasižyminti priemonė [11].

Nei pasaulyje, nei Lietuvoje pramoniniu būdu vis dar nėra gaminama sudėtinės trąšos iš kavos tirščių ar trąšos su jų priedais. Tikėtina, kad kiekį, reikalingą pramoniniam sudėtinų trąšų gaminimui gauti Lietuvoje būtų sudėtinga, nes tik maža dalis kavinių ir restoranų dalyvauja tokiose iniciatyvose. Taip pat jų surinkimas, apdorojimas ir saugojimas būtų brangus [2]. Tačiau labai svarbu ir tai, kad tokios gamybos pagrindui nėra pakankamai pagrįstų

mokslinių tyrimų duomenų ir rekomendacijų. Todėl šio darbo tikslas – ištirti skirtingų rūšių kavos tirščių cheminę sudėtį bei pagrindines chemines savybes.

### Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimo objektas buvo dviejų rūšių kava „Jacobs” ir „Paulig” ir jos tirščiai. Ruošiant bandinius analizei kava ir jos tirščiai buvo užpilami karštu ir šaltu vandeniu.

Tyrimo metu nustatytas „Jacobs” ir „Paulig” kavos ir jos tirščių drėgnis, granulimetrinė sudėtis, tirpalų pH vertės, fosforo, kalio oksidų bei azoto koncentracijos.

Bandinių svėrimui naudotos tikslios elektroninės svarstyklės (0,001 g tikslumu) „KERN EW/EG-(N).

Kavos ir jos tirščių drėgniui nustatyti buvo naudojamas elektroninis drėgmės analizatorius „KERN MLS”, kurio tikslumas 0,01 %.

Granulimetrinė sudėtis nustatyta sietų purtykle „Retsch” naudojant 2 mm, 1 mm, 500 μm, 200 μm skersmens akučių pintus sietus.

Vandenilio jonų koncentracija tirpaluose (pH), parodanti analizuojamo tirpalo rūgštingumą arba šarmingumą išmatuota su HANNA instrumentu pH 211 microprocessor pH-metru.

Fosforas nustatytas su „T70/T80 UV-VIS” spektrofotometru. Analizė pagrįsta geltonos spalvos fosforo–molibdeno–vanadžio kompleksu  $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot H_2O$  susidarymu. Esant  $\lambda = 450$  nm bangos ilgiui (bangos ilgio tikslumas  $\pm 0,3$  nm, atsikartojamumas  $\pm 0,2$  nm) fotokolorimetru išmatuojamas susidariusio kompleksu optinis tankis. Santykinė paklaida  $\pm 1$  %. Fosforo oksido koncentracijai nustatyti sudaromas gradavimo grafikas, iš žinomos koncentracijos etaloninių tirpalų, iš kurio nustatoma  $P_2O_5$  koncentracija analizuojamame bandinyje.

Fosforo oksido koncentracija apskaičiuojama pagal formulę:

$$C_{P_2O_5} = \frac{a \cdot 250}{m \cdot V \cdot 25} \cdot 100, \%$$

čia  $a$  –  $P_2O_5$  koncentracija, nustatyta pagal gradavimo grafiką, mg/100 ml;  $m$  – tiriamojo mėginio masė, g;  $V$  – analizei tirpalo tūris, ml.

Kalis nustatytas remiantis liepsnos fotometriniu metodu. Analizei naudojamas „JENWAY PFP7” liepsnos fotometras. Tiriamasis tirpalas išpurškiamas į liepsną. Atomams sužadinti pakanka 1200–1400°C temperatūros. Analizei parenkamas 766,5 ir 769,9 nm spektro linijų dubletas. Kalio koncentracija (nustatoma 0,5–3,0 % tikslumu) yra proporcinga gautų spektro linijų intensyvumui. Tiriamojo tirpalo koncentracija nustatoma iš gradavimo grafiko.

Kalio oksido koncentracija (perskaičiuota į  $K_2O$ ) apskaičiuojama pagal formulę:

$$C_{K_2O} = \frac{b_1 \cdot 1,205 \cdot 500 \cdot 100}{1000 \cdot m \cdot 2} \cdot 100, \%$$

čia  $b_1$  – kalio koncentracija analizuojamame bandinyje, nustatyta iš gradavimo grafiko, mg/ml;  $m$  – analizei paimta bandinio masė, g.

Kjeldal'o metodu nustatyta bendrojo (amoniakinio ir nitratinio) azoto masės dalis. Analizė paremta šarminėje terpėje redukuojant nitratinį azotą iki amoniakinio, naudojant Devardo lydinį. Santykinė analizės paklaida  $\pm 0,3$  %. Analizė atlikta „Gerhardt Vapodest 45s” prietaisu.

Suminis azoto kiekis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$C_N = \frac{(V - V_0) \cdot K \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25} \cdot 100, \%$$

čia  $V$  – 0,2 mol/dm<sup>3</sup> koncentracijos druskos rūgšties tirpalo, sunaudoto analizuojamo pavyzdžio titravimui, tūris, cm<sup>3</sup>;  $V_0$  – 0,2 mol/dm<sup>3</sup> koncentruotos druskos rūgšties tirpalo, sunaudoto tuščiojo pavyzdžio titravimui, tūris, cm<sup>3</sup>;  $K$  – pataisos koeficientas perskaičiavimui į tikslią druskos rūgšties  $c(HCl) = 0,2$  mol/dm<sup>3</sup> koncentraciją; 0,0028 – azoto masė, atitinkanti  $c(HCl) = 0,2$  mol/dm<sup>3</sup> koncentracijos druskos rūgšties tirpalo 1 cm<sup>3</sup>, g;  $m$  – trąšų ėminio masė, g. [12].

## Rezultatai ir jų aptarimas

Tyrimams kavos tirščiai buvo renkami ruošiant kavą paprasčiausiu būdu, t. y. užplikant puodelyje. Nuo kavos likę tirščiai buvo nufiltruoti per popierinį bepelenį filtrą „Mėlyna juosta“ ir nustatoma likęs drėgmės kiekis. Po to tirščiai buvo džiovinami džiovinimo spintoje, esant 60 °C temperatūrai ir vėl nustatomas drėgmės kiekis. Drėgmės kiekis nustatytas analizuojant „Jacobs“ ir „Paulig“ kavą ir jos tirščius pateikiamas 1 lentelėje.

**1 lentelė.** Drėgmės kiekis kavoje ir kavos tirščiuose

Prekinio ženklo pavadinimas	Drėgmė, %		
	Kavoje	Tirščiuose prieš džiovinimą	Tirščiuose po džiovinimo
„Jacobs“	8,860	74,653	9,458
„Paulig“	8,545	74,313	10,082

Nepaisant to, kad kaip matyti iš 1 lentelėje pateiktų duomenų, pradinės drėgmės vertės abiem atvejais buvo labai panašios, „Jacobs“ kavos tirščiai toje pačioje (60 °C) temperatūroje iki beveik tokios pačios pastovios masės („Jacobs“ iki ~ 9,5 %, „Paulig“ ~10 %) džiuvė šešias dienas, o „Paulig“ – tik tris. Be to reikia pastebėti, kad kavos tirščius džiovinant iki pastovios masės, jų galutinė drėgmė yra maždaug 1–1,5 % didesnė, nei kavos.

Vizualiai įvertinta, kad kavos tirščiai, sudaryti iš skirtingo dydžio dalelių, todėl buvo atliktas kavos tirščių granulimetrinės sudėties nustatymas, ir gauti rezultatai pateikiami 2 lentelėje.

**2 lentelė.** Granulimetrinė kavos tirščių sudėtis

Prekinio ženklo pavadinimas	Granulimetrinė sudėtis, %				
	< 200 μm	200–500 μm	500–1000 μm	1–2 mm	>2 mm
„Jacobs“	5,20	63,45	29,12	1,84	0,39
„Paulig“	4,07	63,74	31,75	0,44	-

Iš lentelės matyti, jog vyraujanti yra 200–500 μm dydžio frakcija. Šios frakcijos abiejose analizuojamose kavos tirščiuose yra beveik vienodai ir ji sudaro 63–64 % nuo bendros bandinio masės. Antroji pagal dydį yra 500–1000 μm dydžio frakcija ir ji sudaro apie 30 % nuo bendro kiekio. Nustatyta, kad „Jacobs“ kavos tirščiuose yra truputį daugiau ir stambiausios (>2mm), ir smulkiausios (<200 μm) frakcijos.

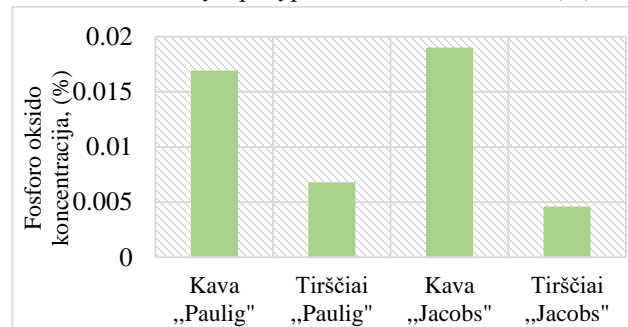
pH vertės nustatytos kavą bei jos tirščius užpylus šaltu ir karštu vandeniu. Gautų tirpalų pH vertės matuojamos juos išlaikius 30 min. Gauti rezultatai pateikti 3 lentelėje. Kaip matyti iš lentelės duomenų, tirpalas, gautas užpylus tiek „Paulig“ prekinio ženklo, tiek „Jacobs“ prekinio ženklo kavos tirščius vandeniu (karštu ir šaltu), pasižymi didesne pH verte (t. y. rūgštingumas mažesnis) nei pH vertės, gautos užpilant kavą. Lyginant skirtingų prekinų ženklų vandeninių tirpalų pH vertes matyti, kad „Paulig“ kavos tirščių rūgštingumas daugeliu atvejų yra truputį mažesnis nei „Jacobs“. Analizuojant naudojamo vandens temperatūros įtaką, galima pastebėti, kad abiejų prekinų ženklų (tiek kavos, tiek jos tirščių) pH vertės mažai priklauso nuo vandens temperatūros ir svyruoja ribose nuo 5,2 iki 6,2.

**3 lentelė.** Kavos ir jos tirščių tirpalų pH vertės

Tirpalo koncentracija, (%)	„Paulig“ prekinio ženklo pH vertės				„Jacobs“ prekinio ženklo pH vertės			
	Šaltas vanduo		Karštas vanduo		Šaltas vanduo		Karštas vanduo	
	Kava	Kavos tirščiai	Kava	Kavos tirščiai	Kava	Kavos tirščiai	Kava	Kavos tirščiai
2	5,5	6,2	5,6	6	5,6	5,9	5,4	5,6
10	5,4	5,8	5,3	5,9	5,4	5,6	5,2	5,4
20	5,2	5,8	5,2	5,9	5,4	5,6	5,2	5,4

Taip pat iš 3 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad pH vertės mažėja (rūgštingumas didėja) didėjant tirpalų koncentracijai.

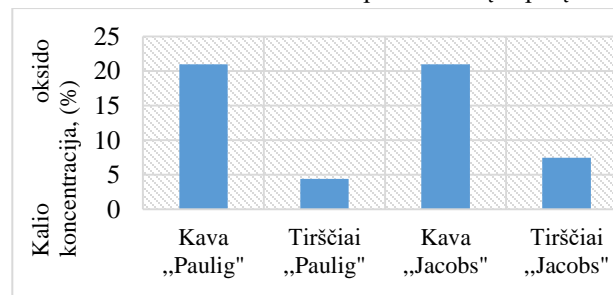
Kadangi literatūroje teigiama, jog kavoje yra įvairių augalams reikalingų maisto medžiagų, buvo nustatyta pagrindinių elementų: azoto, fosforo ir kalio koncentracija vandeniniuose kavos ir jos tirščių tirpaluose. Atliekant azoto, fosforo bei kalio analizę kava bei jos tirščiai buvo veikiami karštu vandeniu, gauti rezultatai pateikti 1–3 paveiksluose. Gauti N, P, K koncentracijų rezultatai pateikiami P ir K perskaičiavus į oksidus ( $P_2O_5$  ir  $K_2O$ ), kadangi būtent tokia pavidale šios augalų maisto medžiagos deklaruojamos trąšose. Kaip matyti iš 1 paveikslu duomenų, užpilant kavą karštu vandeniu, iš „Jacobs“ kavos į tirpalą pereina didesnis fosforo (%) kiekis, negu iš „Paulig“.



1 pav. Fosforo oksido koncentracija kavoje ir tirščiuose

Tačiau analizuojant tirpalus, kurie gauti užpylus karštu vandeniu kavos tirščius, rezultatai priešingi – fosforo koncentracija esanti „Paulig“ tirščiuose yra didesnė negu „Jacobs“. Tokia fosforo koncentracija trąšose nėra deklaruojama.

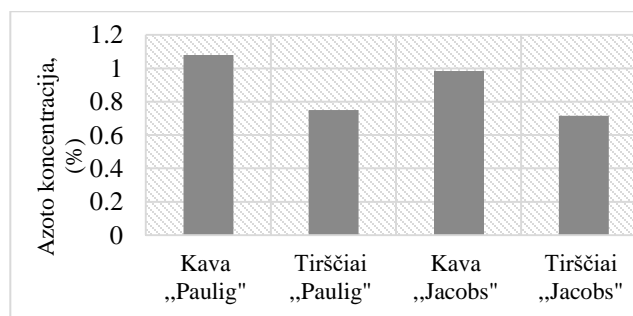
Kalio oksido kiekis, rastas kavoje bei jos tirščiuose yra gana didelis. Iš 2 paveikslu matyti, jog tiek „Jacobs“, tiek „Paulig“ kavą apdorojus karštu vandeniu kalio oksido kiekis pereinant į tirpalą viršija 20 %.



2 pav. Kalio oksido koncentracija kavoje ir kavos tirščiuose

Kalio kiekis, esantis kavos tirščiuose, tik „Jacobs“ prekinio ženklo atveju viršija 5 % ir yra pakankamas, kad galėtų būti deklaruojamas trąšose.

Kaip matyti iš 3 paveikslu azoto (nitratinio ir amoniakinio) koncentracija kavoje bei kavos tirščiuose užpylus karštu vandeniu nėra didelė.



3 pav. Azoto koncentracija kavoje ir kavos tirščiuose

Didesniu azoto kiekiu pereinančiu į tirpalą pasižymi „Paulig“ kava (1,1 %), o „Jacobs“ kavoje azoto kiekis nesiekia 1 %. Kavos tirščius užpylus karštu vandeniu, azoto kiekis abiem atvejais yra labai panašus (tiek „Paulig“, tiek „Jacobs“) ir neviršija 0,75 %. Tačiau tokia azoto koncentracija rasta kavoje bei jos tirščiuose yra per maža, kad galėtų būti deklaruojama trašose kaip augalų maisto medžiaga.

### Išvados

1. Nustatyta, kad abiejų prekinų ženklų kavos tirščiuose drėgmės kiekis prieš džiovinimą ir po džiovinimo yra labai panašus, tačiau „Jacobs“ kavos tirščiai džiuvo ilgiau.
2. Granulimetrinė įvairių frakcijų kavos tirščių sudėtis abiem atvejais yra panaši, tik „Jacobs“ kavos tirščiuose yra daugiau stambesnės (>1 mm) frakcijos.
3. Kavos tirščių vandeninių tirpalų pH vertės yra mažesnės „Jacobs“ prekinio ženklo (tirpalas rūgštesnis) lyginant su „Paulig“. Taip pat abiejų prekinų ženklų pH vertės mažėja didėjant tirpalo koncentracijai.
4. Fosforo oksido koncentracija nustatyta tirščius užpylus karštu vandeniu yra maža ir nesiekia 0,01 %.
5. Kalio oksido koncentracija nustatyta kavos tirščius užpylus karštu vandeniu „Paulig“ tirščiuose siekia 4 %, o „Jacobs“ – 7,5 %.
6. Azoto koncentracija kavos tirščius užpylus vandeniu yra maža ir neviršija 0,75 %.

### Literatūra

1. [interaktyvus]. [žiūrėta 2019 03 15]. Prieiga per: <https://www.skonis-kvapas.lt/gidas/kas-yra-kava>
2. [interaktyvus]. [žiūrėta 2019 03 15]. Prieiga per: <https://www.delfi.lt/projektai/eko-energetika/neitiketini-budai-kaip-galima-panaudoti-kavos-tirscius-tinka-net-dyzelino-gamybai.d?id=77251685>
3. Planetark [interaktyvus]. Prieiga per: <https://planetark.org/documents/doc-1397-summary-report-of-feasibility-study-april-2016.pdf>
4. NEW ATLAS [interaktyvus]. [žiūrėta 2019 03 14]. Prieiga per: <https://newatlas.com/coffee-grounds-biofuel/49473/>
5. Popular Science [interaktyvus]. 2016 [žiūrėta 2019 03 10]. Prieiga per: <https://www.popsci.com/foam-made-from-coffee-can-clean-contaminated-water>
6. WHIRLSTON [interaktyvus]. [žiūrėta 2019 03 17]. Prieiga per: <https://wood-pellet-line.com/recycling-coffee-grounds-into-biomass-pellets-for-home-heating/>
7. GARDENA [interaktyvus]. [žiūrėta 2019 03 10]. Prieiga per: <https://www.gardena.com/lt/sodogyvenimas/sodo-zurnalas/paprastumas-is-gamtos-pasigaminkite-trasu/>
8. ManoNamai [interaktyvus]. [žiūrėta 2019 03 15]. Prieiga per: <https://www.manonamai.lt/lt/sodas-aplinka/g-1727-kavos-tirsciai-kaip-is-ju-pasigaminti-trasu>
9. GroCycle [interaktyvus]. [žiūrėta 2019 03 11]. Prieiga per: <https://grocycle.com/about-us/>
10. INSECTUM [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2019 03 10]. Prieiga per: <http://www.insectum.eu/lt/2018/05/04/kavos-tirsciu-surinkimas-k29-biure/>
11. Sorpreso [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2019 03 04]. Prieiga per: <https://sorpreso.lt/s/patarimai/5-kavos-tirsciai>
12. Rasa Paleckienė ir Rasa Šlinkšienė. Trašos. Gavimas ir analizė. Technologija, 2018. ISBN 9786090214718

# MIELIŲ GAMINAMŲ INVERTAZIŲ SAVYBIŲ TYRIMAI

Eglė Ragauskaitė, Dalia Čižeikienė

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT – 50254, Kaunas  
[egle.ragauskaite5@gmail.com](mailto:egle.ragauskaite5@gmail.com)

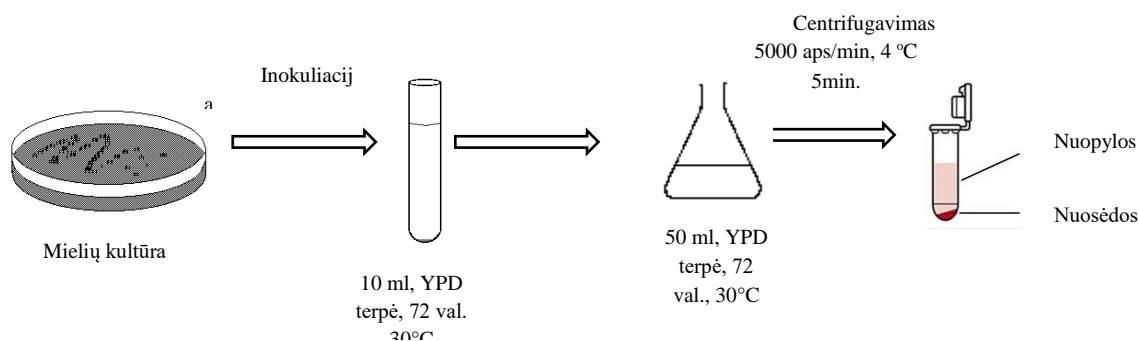
## Įvadas

Mielės plačiai naudojamos maisto pramonėje, ypač konditerijoje bei gėrimų pramonėje – alkoholiniams gėrimams fermentuoti. Vienas iš mielių gaminamų fermentų yra invertazė. Invertazę gamina tiek mielės (*Saccharomyces*, *Aspergillus*, *Candida* ir kt.), tiek bakterijos (*Bacillus*, *Escherichia* ir kt.). Šis fermentas naudojamas maisto pramonėje, ypač invertuotam cukrui gauti. Invertazė katalizuoja sacharozės hidrolizę į gliukozės bei fruktozės mišinį. Pastaruoju metu didelio susidomėjimo sulaukė šalutinių maisto perdirbimo produktų panaudojimas vertingų bioproduktų gamybai, todėl svarbu ištirti melasos, gautos iš cukrinių runkelių, ir obuolių išspaudų panaudojimo galimybes fermentų ir kitų bioproduktų gamybai. Fermentų aktyvumą ir reakcijos greitį gali reguliuoti mažos molekulinės masės medžiagos, prisijungusios prie fermento molekules. Tokios medžiagos, kurios reakcijoje nedalyvauja, tačiau daro įtaką fermentinių reakcijų greičiui, vadinamos efektoriais. Teigiami efektoriai gali būti natrio, kalcio, magnio, chloro jonai ir kitos medžiagos, kurios prisijungia prie aktyvaus fermento ir pakeičia jo konformaciją, dėl to susidaro katalitiškai aktyvi fermento forma. Neigiami efektoriai (inhibitoriai) gali pakeisti fermento natyvinę konformaciją, kas gali sulėtinti fermento aktyvumą arba jį visiškai inaktyvuoti. Fermentų inhibitoriais dažniausia būna neorganinės druskos, pačios reakcijos produktai, sunkieji metalai [1]. Vertinant tai, kad melasos sudėtyje yra nemaži kiekiai mineralinių druskų, todėl svarbu ištirti metalo jonų įtaką fermentų aktyvumui.

Darbo tikslas – ištirti temperatūros, terpės pH vertės, metalo jonų, anglies šaltinio įtaką mielių gaminamų invertazių aktyvumui, bei įvertinti šalutinių maisto perdirbimo produktų, tokių kaip melasa ir obuolių išspaudos panaudojimo galimybes invertazių gamybai.

## Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimui pasirinktos dvi daugiausiai invertazių gaminusios mielių rūšys: *Kluyveromyces marxianus* ir *Kluyveromyces lactis* var. *lactis*. Mielės buvo dauginamos naudojant mitybinę skystą terpę, sudarytą iš mielių ekstrakto, peptono bei gliukozės (YPD) bei YPD agarizuotą mitybinę terpę. Invertazės gautos pagal schemą pateiktą 1 paveiksle. Mielės buvo dauginamos iš lėkštelės paėmus vieną išaugusią koloniją ir pasėjus ją į mėgintuvėlį, kuris buvo laikomas termostate 72 val. 30 °C temperatūroje. Vėliau mielės buvo dauginamos perkeltiant 1 ml užaugusių mielių ląstelių į mitybinę terpę (YPD, melasos arba obuolių išspaudų) kūginėje kolboje. Kolboje mielės augintos termostatuojamuose kratytuvuose 72 val. 30 °C temperatūroje (200 aps./min). Kultūrinis skystis atskirtas centrifuguojant (5000 aps./min, 5 min, 4°C).



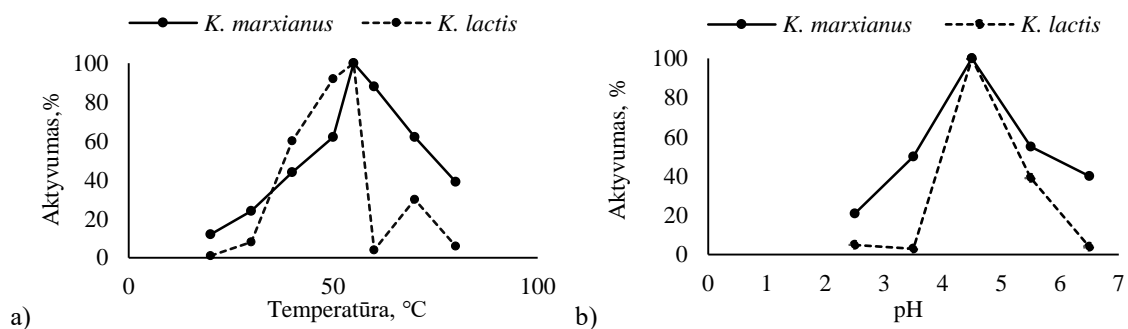
1 pav. Mielių kultūros paruošimas eksperimentui

Invertazės aktyvumas nustatytas pagal Sigma-Aldrich protokolą [2]. Invertazės aktyvumas nustatytas naudojant sacharozės tirpalą kaip substratą. Invertazei paveikus sacharozę, išsilaisvina gliukozė ir fruktozė, kurie yra redukuojantys sacharidai ir su 4-hidroksibenzenkarbohidrazido tirpalu stipriai šarminėje terpėje sudaro spalvotus junginius. Spalvos intensyvumas įvertintas spektrofotometru išmatuojant monochromatinio spindulio sugertį tiriamuoju tirpalu. Gautos šviesos sugerties vertės palygintos su kalibracine gliukozės tiese, kuri gauta iš žinomos koncentracijos gliukozės ir 4-hidroksibenzenkarbohidrazido reagento. Žinant šviesos sugerties vertes, tiriamuoju tirpalu ir naudojant kalibracinę gliukozės tiesę buvo rasta gliukozės ekvivalento, išlaisvinto iš sacharozės, vertė, kuri naudota fermento aktyvumui apskaičiuoti. Vienas fermento aktyvumo vienetas gali hidrolizuoti 1  $\mu\text{mol}$  sacharozės į invertuotą cukrų per minutę 55 °C temperatūroje, esant terpės pH vertei 4,5.

Mokslinio darbo metu buvo vertinta temperatūros (intervale 20-80°C), terpės pH (intervale 2,5-6,5), metalų jonų ir anglies šaltinio (gliukozės, sacharozės, laktozės, fruktozės) įtaka invertazių aktyvumui, o taip pat šalutinių maisto perdirbimo produktų: melasos ir obuolių išspaudų. Vertinant metalo jonų įtaką invertazės aktyvumui buvo paruošti 0,5 M NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> ir ZnSO<sub>4</sub> tirpalai.

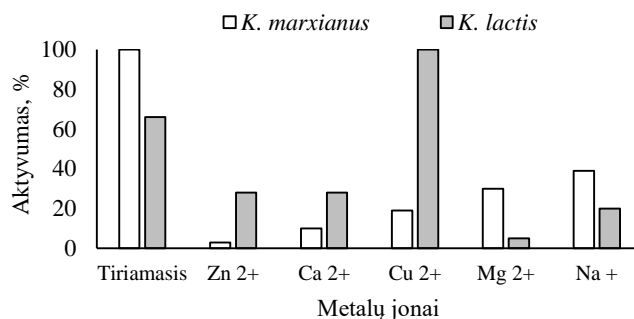
## Rezultatai ir jų aptarimas

Vertinant temperatūros įtaką aktyvumui, nustatyta, kad didžiausias aktyvumas tiek *K. marxianus* 22, tiek *K. lactis* 99 buvo 55 °C temperatūroje. Kaur ir Sharma [3] taip pat ištyrė temperatūros įtaką fermento invertazės aktyvumui ir rezultatai parodė, kad didžiausias invertazės aktyvumas buvo esant 50–60 °C. 20 °C temperatūroje *K. marxianus* 22 aktyvumas buvo itin mažas ir sudarė tik 10 % viso aktyvumo, o *K. lactis* 99 invertazių aktyvumas buvo lygus 0 AV/ml (2 pav.). Nors invertazė yra aktyvi plačiose pH ribose, tačiau šis tyrimas patvirtino, kad optimali pH vertė tiek *K. marxianus* 22, tiek *K. lactis* 99 gaminam fermentui yra 4,5. Aburigal ir kt. [4] tyrinėjo pH įtaką mielių invertazei ir rezultatai parodė, kad didžiausias invertazės aktyvumas buvo 4,5 pH. Esant tirpalo pH 2,5 (stipriai rūgštinė terpė) *K. marxianus* 22 ir *K. lactis* 99 aktyvumas sumažėja atitinkamai 79 ir 95 %.



2 pav. Temperatūros (a) ir pH (b) įtaka invertazės aktyvumui

Remiantis literatūros duomenimis, metalų jonai turėtų apsaugoti fermentus nuo denatūravimo aukštoje temperatūroje, tačiau atlikus eksperimentą 55 °C temperatūroje buvo pastebėta, kad metalų jonai slopino invertazės aktyvumą [5]. Nustatyta, kad tyrimuose naudoti efektoriai, tokie kaip Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> žymiai sumažino *K. marxianus* 22 invertazės aktyvumą nuo 100 iki 3%. Tuo tarpu *K. lactis* 99 fermentų aktyvumą neigiamai veikė Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> jonai, tačiau Cu<sup>2+</sup> jonai 44 % padidino invertazių aktyvumą (3 pav.). Shankar et al. [6] nurodė, kad didžiausias invertazės aktyvumas nustatytas naudojant kalcio chloridą. Mokslininkai Workman ir Day atlikę eksperimentą pastebėjo, kad katijonai Hg<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ir Cd<sup>2+</sup> parodė pastebimą fermento slopinimą [7].



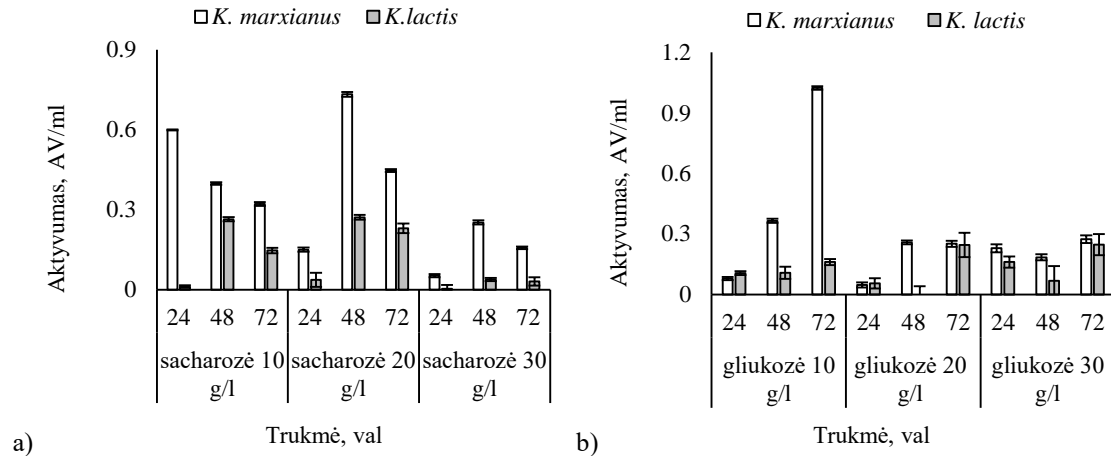
**3 pav.** Metalų jonų įtaka invertazės aktyvumui

Naudojant sacharozę kaip anglies šaltinį, invertazių aktyvumas buvo didžiausias lyginant su kitais anglies šaltiniais vidutiniškai 1,5 karto. *K. marxianus* 22 mielių didžiausias aktyvumas fermentacijos terpėje buvo nustatytas naudojant 20 g/l sacharozės po 48 val. fermentacijos (0,733 AV/ml), o *K. lactis* 99 mielių invertazių didžiausias aktyvumas pasireiškė po 48 val. fermentacijos, naudojant 10 ir 20 g/l sacharozės, atitinkamai 0,264 ir 0,271 AV/ml, tuo tarpu naudojant 30 g/l sacharozės invertazių aktyvumas fermentacijos terpėje buvo 7 kartus mažesnis (4 pav. a). Uma ir kt. eksperimente naudojo sacharozę, fruktozę, gliukozę ir laktozę kaip anglies šaltinį ir teigė, kad sacharozė davė geriausius rezultatus [5].

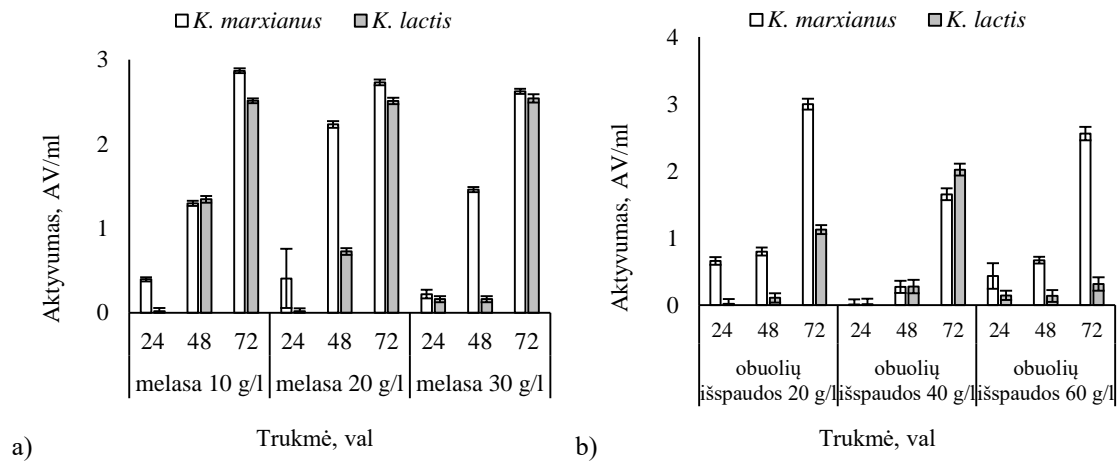
Vertinant gliukozės kaip anglies šaltinio įtaką invertazių aktyvumui, didžiausias *K. marxianus* 22 invertazių aktyvumas fermentacijos terpėje buvo nustatytas 1,024 AV/ml po 72 val. fermentacijos naudojant 10 g/l gliukozės, tuo tarpu naudojant 20 ir 30 g/l gliukozės – nustatytas aktyvumas buvo atitinkamai 75 ir 73 % mažesnis. *K. lactis* 99 mielių invertazių aktyvumas buvo didžiausias naudojant 20 ir 30 g/l gliukozės, atitinkamai 0,245 ir 0,247 AV/ml po 72 val. fermentacijos (4 pav. b). Vainstein ir Peberdy atlikę tyrimą nustatė, kad invertazės aktyvumas buvo mažiausias naudojant gliukozę kaip anglies šaltinį [8].

Melasa yra alternatyva sacharozei ir vis dažniau naudojama pramonėje. Melasa yra tinkamas substratas mielių invertazėms, nes joje yra cukrų (daugiausia sacharozės), azoto junginių, vitaminų B grupės, makro (fosforo, magnio, geležies, sieros) ir mikroelementų (cinko, vario) [9]. Didžiausias *K. marxianus* 22 invertazių aktyvumas nustatytas po 72 val. fermentacijos naudojant tiek 10, tiek 20 ir 30 g/l melasos vidutiniškai buvo 2,74 AV/ml. Didžiausias *K. lactis* 99 invertazių aktyvumas taip pat nustatytas po 72 val. fermentacijos naudojant tiek 10, tiek 20 ir 30 g/l melasos vidutiniškai buvo 2,52 AV/ml (5 pav. a).

Pagrindinių sudedamųjų dalių kiekis obuolių išspaudose yra: 13% sausos masės, 13% viso cukraus, 0,6% bendro azoto, fosforo 0,4%, 2% pelenų [10]. Naudojant obuolių išspaudas kaip substratą, didžiausias *K. marxianus* 22 aktyvumas buvo 2,999 AV/ml po 72 val. fermentacijos, naudojant 20 g/l obuolių išspaudų. Didžiausias *K. lactis* 99 invertazių aktyvumas buvo po 72 val. fermentacijos, naudojant 20 ir 40 g/l obuolių išspaudas atitinkamai 1,127 ir 2,021 AV/ml (5 pav. b). Šalutiniai produktai, gauti iš žemės ūkio ar maisto gamybos pramonės, yra patrauklūs bioproduktų gamybai, nes sumažina aplinkos taršą ir skatina ekonomiką, o šalutinių produktų, pvz. melasos ir obuolių išspaudų naudojimas yra svarbus tvarios bioproduktų gamybos plėtrai [5].



4 pav. Mielių invertazių aktyvumas naudojant skirtingus anglies šaltinius: a) sacharozė; b) gliukozė.



5 pav. Mielių invertazių aktyvumas naudojant skirtingus anglies šaltinius: a) melasa; b) obuolių išspaudos.

## Išvados

1. Tirtų mielių štamų ekstraląstelinis invertazių aktyvumas buvo didesnis nei intraląstelinis. Didžiausias mielių ekstraląstelinis invertazių aktyvumas buvo *K. marxianus* 22 bei *K. lactis* 99 mielių rūšyse, dėl to jos pasirinktos tolimesniems tyrimams.

2. *K. marxianus* 22 bei *K. lactis* 99 mielių invertazių aktyvumas buvo didžiausias esant 55 °C temperatūrai bei terpės pH 4,5. Tuo tarpu stipriai rūgštinė terpė (pH 2,5) ir 20 °C temperatūra ženkliai slopino fermentų aktyvumą.

3. Metalų jonai  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Na^+$  slopino invertazių aktyvumą. Šie metalų jonai ženkliai sumažino *K. marxianus* 22 mielių invertazės aktyvumą nuo 100 iki 3%. Tuo tarpu *K. lactis* 99 mielių gaminamų fermentų aktyvumą slopino  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Na^+$  jonai, o  $Cu^{2+}$  jonai 44 % invertazių aktyvumą padidino.

4. Naudojant sacharozę kaip anglies šaltinį, invertazių aktyvumas buvo didžiausias lyginant su kitais anglies šaltiniais (laktoze, fruktoze ir gliukoze) vidutiniškai 1,5 karto, tačiau naudojant šalutinių maisto perdirbimo produktus tokius kaip melasą bei obuolių išspaudas invertazių aktyvumas buvo didesnis lyginant su tradiciniais anglies šaltiniais 5 kartus. Didžiausias *K. marxianus* 22 mielių invertazių aktyvumas buvo kaip mitybinę terpę mielių auginimui naudojant melasą bei obuolių išspaudas, o *K. lactis* 99 – naudojant melasą.

## Literatūra

1. D. Čižeikienė, V. Mickevičius, Enzimologijos laboratoriniai darbai. Technologija, (2017).

2. Sigma - Aldrich (Merck). *Enzymatic Assay of Invertase*. Prieiga per: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/protocols/biology/enzymatic-assay-of-invertase.html>.
3. N. Kaur, A. D. Sharma, Production, optimization and characterization of extracellular invertase by an actinomycete strain. *Scientific & Industrial Research*, **64**, 515–519 (2005).
4. A. A. A. Aburiga, E. A. Elkhalfa, A. M. E. Sulieman, H. B. Elamin, Extraction and partial kinetic properties of invertase from *Schizosaccharomyces pombe*. *Food Science and Nutrition Engineering*, **4(3)**, 80–85 (2014).
5. C. Uma, D. Gomanhi, C. Muthulakshmi, V. K. Gopalakrishnan, Production, purification and characterization of invertase by *Aspergillus flavus* using fruit peel waste as substrate. *Advances in Biological Research*, **4(1)**, 31–36 (2010).
6. T. Shankar, P. Thangamathi, R. Rama, T. Sivakumar, Optimization of invertase production using *Saccharomyces Cerevisiae* MK under varying cultural conditions. *Biochemistry and Biophysics*, **1(3)**, 47–56 (2013).
7. W. E. Workman, D. F. Day, Purification and properties of the  $\beta$ -fructofuranosidase from *Kluyveromyces fragilis*. *FEBS Letters*, **160**, 16–20 (1983).
8. M. H. Vainstein, J. F. Peberdy, Regulation of invertase in *Aspergillus nidulans*: effect of different carbon sources, *General Microbiology*, **137**, 315–321 (1991).
9. M. Taskin, S. Ortucu, Y. Unver, O. C. Tasar, M. Ozdemir, H. C. Kaymak, Invertase production and molasses decolourization by cold-adapted filamentous fungus *Cladosporium herbarum* ER-25 in non-sterile molasses medium. *Process Safety and Environmental Protection*, **103**, 136–143 (2016).
10. G. Campeanu, G. Neata, G. Darjanschi, Chemical composition of the fruits of several apple cultivars grown as biological crop. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, **37(2)**, 161–164 (2009).

# AUKSO DANGŲ STORIO ĮTAKA JŲ PAVIRŠIUJE SUFORMUOTŲ FOSFOLIPIDINIŲ BISLUOKSNIŲ SAVYBĖMS

Simona Raišytė<sup>1</sup>, Aušra Valiūnienė<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Chemijos institutas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Naugarduko g. 24, LT-03225, Vilnius  
[simona.raisyte@chgf.stud.vu.lt](mailto:simona.raisyte@chgf.stud.vu.lt)

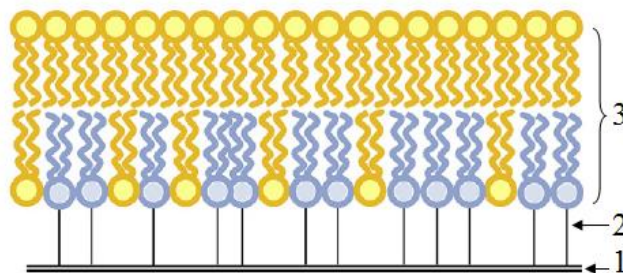
## Įvadas

Plazminė membrana yra viena iš pagrindinių ląstelės dalių, kuri atlieka gyvybiškai svarbias funkcijas: reguliuoja medžiagų srautą, veikia kaip fizikinis ir apsauginis barjeras, vykdo medžiagų pernašą ir kt. Plazminės membranos modelis (fosfolipidinis bisluoksnis), suformuotas ant kieto, elektrai laidaus paviršiaus, imituoja realią ląstelės membraną ir suteikia galimybę ją tirti molekuliniam lygmenyje. Viena iš šio modelio pritaikymo galimybių yra atlikti tyrimus su biologiškai aktyviomis medžiagomis, pavyzdžiui, baltymais [1]. Ligas sukeliančios bakterijos išskiria toksinus, ardančius ląstelės membraną ir taip yra sutrikdoma natūrali ląstelės homeostazė. Suformuoto stabilaus fosfolipidinio bisluoksnio modelio pagalba galima tirti įvairių baltymų poveikį biologinei membranai.

Darbo tikslas – suformuoti fosfolipidinį bisluoksnį ant 15 nm storio aukso paviršiaus ir elektrochemiškai ištirti bei patikrinti bisluoksnio funkcionalumą.

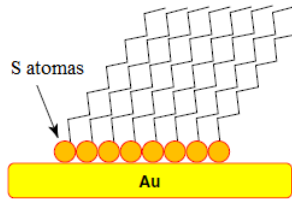
## Tyrimo objektas ir metodika

Šiuo metu plačiausiai žinomi šie fosfolipidinių bisluoksnų modeliai: hibridinė lipidinė membrana (angl. *hybrid bilayer lipid membrane*), suspenduota lipidinė membrana (angl. *support bilayer lipid membrane*) ir prikabinta lipidinė membrana (angl. *tethered bilayer lipid membrane*). Tyrimams buvo pasirinkta naudoti prikabinatą lipidinę membraną (tBLM) (1 pav.).



**1 pav.** Prikabintos lipidinės membranos (tBLM) modelis. 1 – aukso paviršius, 2 – inkarinis junginys, 3 – suformuotas fosfolipidinis bisluoksnis [2]

Membranos suformavimas vykdomas per du etapus. Pirmojo etapo metu ant 15 nm Au storio elektrodo formuojamas savitvarakis monosluoksnis (angl. *self-assembled monolayer*) (2pav.) iš inkarinio junginio ir skiediklio. Skiediklio pagalba kontroliuojamas inkarinių junginių kiekis paviršiuje. Inkarinis junginys savo sudėtyje turi tiolinę grupę (-SH), kuri jungiasi su auksu per kovalentinį ryšį. Antrojo etapo metu suformuojamas fosfolipidinis bisluoksnis, t.y. ant suformuoto savitvarkio monosluoksnio (SAM) liejamos vezikulės.



**2 pav.** Savitvarkio monosluoksniu (SAM) suformavimo ant aukso schema [3]

Savitvarkio monosluoksniu (SAM) suformavimui tirpalas ruošiamas iš inkarinio junginio WC14 (20–tetradeksiloksio–3,6,9,12,15,18,22–heptaoksaheksatrikontano–1–tiolis) ir skiediklio  $\beta$ -ME ( $\beta$ -merkaptioetanolis) tirpalų. Užrašymas - WC14 (35%) - reiškia, kad visų tirpale esančių molekulių kiekį sudaro 35% WC14 molekulių ir 65%  $\beta$ -ME molekulių. 15 ml tirpalo užpilama ant 15 nm aukso sluoksniu dengtos stiklo plokštelės ir paliekama inkubuotis 3 val. traukos spintoje. Praėjus nurodytam laikui, plokštelė ištraukiama iš tirpalo ir nuplaunama ~ 15 - 20 ml etanolio bei išdžiovinama pučiant azoto dujas.

Vezikulės formuojamos iš fosfolipidų: Chol (cholesterolis) ir DOPC (1,2–dioleoil–sn–glicerolio–3–fosfocholinas), kurie yra ištirpinti chloroforme. Eksperimentams naudojama vezikulių koncentracija yra 1mM, kur fosfolipidai sumaišyti santykiu 60 : 40 (DOPC:Chol). Į stiklinį buteliuką įpilami DOPC ir Chol reikalingi tirpalų kiekiai ir chloroformas išgarinamas pučiant silpną azoto dujų srovę 30 min. Praėjus nurodytam laikui, ant buteliuko sienelių matoma susidariusi lipidinė plėvelė, kuri užpilama fosfatinio buferiu pH 4,5. Į tirpalą įleidus automatinę pipetę, lipidai šalinami nuo sienelių, kol tirpalas tampa homogeniškas. Paruoštas vezikulių tirpalas toliau naudojamas fosfolipidinio bisluoksniu formavimui.

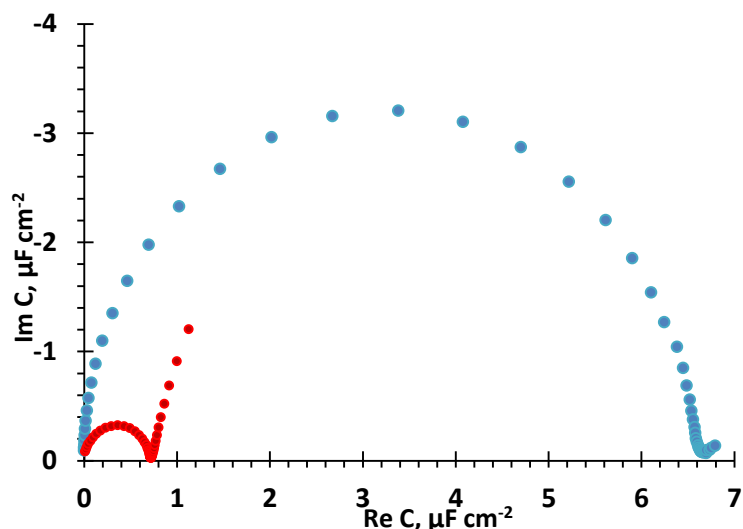
15 nm aukso sluoksniu dengto stiklo plokštelė su suformuotu WC14 35% savitvarkiu monosluoksniu patalpinama į tefloninį celių bloką. Membranos suformavimui naudojamas vezikulių liejimo metodas. Į kiekvieną celę įpilama 75  $\mu$ L vezikulių tirpalo ir paliekama 30 min., kad susiformuotų tBLM. Vezikulių tirpalas iš celės išplaunamas su 10 mL fosfatinio buferiu pH 7,1, 2,5 mL etanolio ir vandens mišiniu (EtOH:H<sub>2</sub>O 10 % : 90 %) ir pakartotinai išplaunama su 10 mL fosfatinio buferiu pH 7,1 (vezikulių tirpalas išplaunamas norint išvengti viršsluosknių formavimosi). Suformavus lipidinę membraną, toliau atliekami elektrocheminiai tyrimai.

tBLM tirti buvo naudojamas elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS) metodas. Pasirinktas EIS spektrų dažnio diapazonas buvo nuo 0,5 Hz iki 100 kHz, spektrai braižyti esant 0 V potencialui, naudojamas fosfatinis buferis pH 7,1. Naudojamas potenciostatas „Zahner Zenium“ ir trijų elektrodų matavimo sistema, kur:

- Darbinis elektrodas: stiklinė plokštelė, padengta 15 nm storio Au sluoksniu vakuuminio garinimo metodu.
- Palyginamasis elektrodas: sidabro – sidabro chloridinis [Ag/AgCl/NaCl<sub>sol.</sub>] mikroelektrodas (M-401F, Microelectrodes, Bedford, NH).
- Pagalbinis elektrodas: 0,25 mm diametro platinos viela (99,99 % puriss p.a.), apsukta ant palyginamojo elektrodo.

## Rezultatai ir jų aptarimas

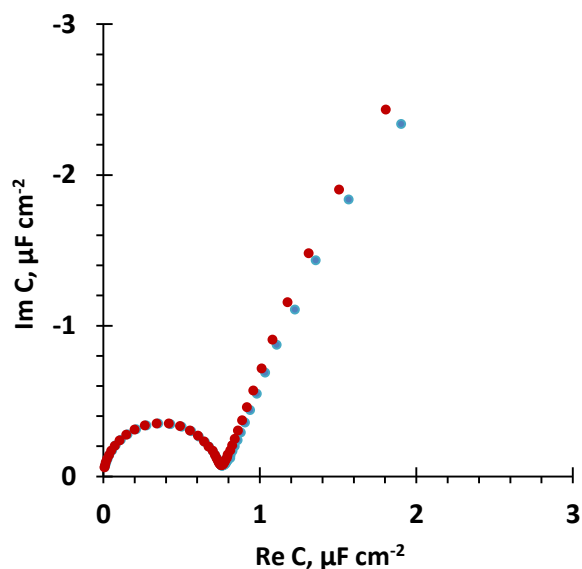
Pasitelkus EIS metodą, buvo įvertinama suformuotos fosfolipidinės membranos kokybė. Buvo užrašomas savitvarkio monosluoksniu spektras ir jau suformuotos tBLM spektras. Gauti rezultatai atidėti Cole-Cole koordinatėse, kuriose patogu stebėti elektrinės talpos kitimą. Jei buvo suformuota kokybiška fosfolipidinė membrana, tai turėtų būti stebimas elektrinės talpos sumažėjimas, dėl atsiradusio papildomo organinio sluoksniu.



**3 pav.** EIS Cole – Cole koordinatės. Mėlynas spektras - WC14 35% savitvarkio monosluoksnio (SAM) talpa, raudonas spektras – fosfolipidinio bisluoksnio (tBLM) talpa.

Iš Cole - Cole koordinatėių (3 pav.) stebimas talpos pusapskritimio sumažėjimas (apie 10 kartų). Toks didelis talpos sumažėjimas leidžia manyti, kad buvo suformuotas fosfolipidinis bisluoksnis.

Toliau buvo tikrinamas fosfolipidinio sluoksnio stabilumas, t.y. buvo braižomi spektrai iš karto suformavus tBLM ir praėjus 24 val.



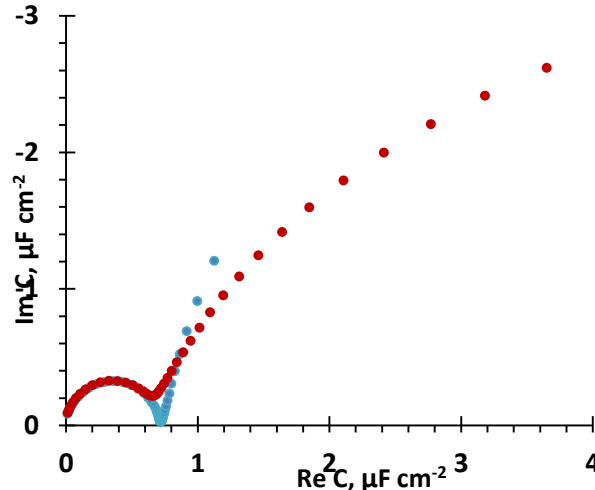
**4 pav.** EIS Cole – Cole koordinatės. Mėlynas spektras - fosfolipidinio bisluoksnio (tBLM) talpa iškart po suformavimo, raudonas spektras – fosfolipidinio bisluoksnio talpa po 24val.

Iš 4 pav. stebima, kad tBLM spektras, praėjus 24 val., beveik nepakito, todėl galima manyti, kad suformuota membrana yra stabili. Tai labai svarbu, kadangi kai kuriems tyrimams reikalingi ilgi laiko intervalai, kad būtų gauti patikimi rezultatai.

Suformavus pakankamai kokybišką bei stabilų fosfolipidinį bisluoksnį tikrinamas jo funkcionalumas, t.y. ar suformuota membrana yra tinkama poras formuojančių toksinų detekcijai. Elektrocheminio impedanso spektroskopijos metodas yra tinkamas būdas, norint įvertinti membranos pažeidimą [4].

Toksinai yra stipraus poveikio nuodai, kuriuos paprastai išskiria bakterijos. Jie sukelia negrįžtamus pokyčius gyvuosiuose organizmuose. Toksinai ardo ląstelės membraną taip sutrikdydami pastovią ląstelės veiklą. Šiame darbe fosfolipidiniai bisluoksniai buvo veikiami 1,5 nM toksinu (vaginolizinu (VLY)) [5].

Veikiant fosfolipidinį bisluoksnį toksinai, Cole - Cole koordinatėse turėtų būti matomas talpos pusapskritimio didėjimas ar atsilenkimas, kas įrodytų, kad fosfolipidinis bisluoksnis buvo pažeistas.



**5 pav.** EIS Cole – Cole koordinatės. Mėlynas spektras – fosfolipidinio bisluoksnio talpa, raudonas spektras – 1,5 nM VLY pažeisto fosfolipidinio bisluoksnio talpa.

Iš 5 pav. matoma, kad talpos pusapskritimio, būdingas nepažeistai membranai (mėlynas spektras), po sąveikos su toksinu deformavosi (raudonas spektras). Tai įrodo, kad 1,5 nM vaginolizino (VLY) užtenka, kad tBLM būtų pažeista, vadinas šį membranos modelį galima pritaikyti mažų koncentracijų (nmol/L) toksinų nustatymui.

## Išvados

Suformavus fosfolipidinį bisluoksnį (tBLM), Cole - Cole koordinatėse stebimas elektrinės talpos pusapskritimio sumažėjimas (apie 10 kartų), kurį lemia papildomas organikos sluoksnis.

Patikrintas suformuotų fosfolipidinių bisluoksnų stabilumas ir buvo pastebėta, kad tBLM išlieka pakankamai stabilios 24 val. laikotarpyje.

Patikrintas suformuotų fosfolipidinių bisluoksnų tinkamumas defektus sukeliančio toksino (vaginolizino) detekcijai. Paveikus membraną 1,5 nM vaginolizinu (VLY), Cole - Cole koordinatėse stebimas talpos pusapskritimio atsilenkimas, kas parodo, kad tBLM buvo pažeista.

## Literatūra

1. D. J. McGillivray, G. Valincius, F. Heinrich, J. W. F. Robertson, D. J. Vanderah, W. Febo-Ayala, I. Ignatjev, M. Lösche, J. J. Kasianowicz. Structure of Functional *Staphylococcus aureus*  $\alpha$ -Hemolysin Channels in Tethered Bilayer Lipid Membranes. *Biophysical Journal*. Vol 96. p 1547–1553. (2009)
2. S. Rebaud, O. Maniti, A. P. Girard-Egrot. Tethered bilayer lipid membranes (tBLMs): Interest and applications for biological membrane investigations. *Biochimie*. P. 135-142. (2014)
3. C. K. Wang, S. H. Pun. Substrate-mediated nucleic acid delivery from self-assembled monolayers. *Trends in Biotechnology*. p. 119 – 126. (2011)
4. G. Valincius, M. Mickevicius. Tethered Phospholipid Bilayer Membranes: An Interpretation of the Electrochemical Impedance Response. *Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes*. p. 27-61. (2015)
5. S. E. Gelber, J. L. Aguilar, K. L. T. Lewis, A. J. Ratner. Functional and Phylogenetic Characterization of Vaginolysin, the Human-Specific Cytolysin from *Gardnerella vaginalis*. *JOURNAL OF BACTERIOLOGY*. p. 3896–3903. (2008)

# ALTERNATYVIŲ DEGALŲ GAMYBOS, ATLIEKANT NAUDOTŲ PADANGŲ PIROLIZĘ, TYRIMAS

Rokas Rapolavičius, Mindaugas Jurevičius, Žilvinas Kryževičius

Klaipėdos universitetas. Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas, Inžinerijos katedra.  
Bijūnų g. 17, Klaipėda 91225  
rokas.rapolavicius@ku.lt

## Įvadas

Mokslui ir technologijoms nenuvaldomai progresuojant kasdieniai mūsų gyvenimo ypatumai tampa vis patogesni ir lengviau prieinami. Tačiau vis daugiau žmonių sunerimsta dėl progreso daromos įtakos aplinkosaugai [1-2]. Buvo nustatyta, jog visame pasaulyje kiekvienais metais yra išmetama apie 1,5 mlrd. panaudotų padangų, kurios sveria 17 milijonų tonų [3-4]. Tik 15-20% šių padangų yra perdirbama. Šie skaičiai laikui bėgant vis didės nes nėra matoma tendencijos padangų paklausai sumažėti. Panaudotos padangos ne tik užima daug vertingos vietos, bet taip yra ideali veisimosi buveinė uodams, kenkėjams bei įvairiems vabzdžiams, kurie platina kenksmingas ligas [5]. Dėl šių priežasčių yra svarbu surasti efektyvia technologija, kurios pagalbą būtų galima gauti iš panaudotų padangų didesnės pridėtinės vertės produktą.

Pareitame dešimtmetyje buvo atliktą daug darbo nustatant efektyvius būdus perdirbant panaudotas padangas gauti energijos ar chemikalų [6]. Sąvartynai ne tik ignoruoja didelį energijos potencialą esantį panaudotose padangose, bet taip pat ignoruoja galinčia kilti gaisro grėsmę [7]. Todėl keletas perdirbimo procesų buvo pritaikyta padangų perdirbimui kaip antai: deginimas, restauravimas, bei termocheminiai procesai: dujinimas, hidroterminis skystinimas ir pirolizė [8]. Tarp visų šių procesų pirolizė yra daugiausia žadanti technologija išgauti didesnės pridėtinės vertės produktą iš panaudotų padangų.

**Darbo tikslas-** Panaudotų padangų pirolizės alyvos kokybinių parametrų nustatymas

## Tyrimo objektas ir metodika

Šio metodo esmė – polimerinių junginių (šiuo atveju padangų) suskaidymas į mažesnės molekulinės masės junginius atmosferiniame slėgyje. Šiam bandymui buvo naudotas fiksuoto įkrovos periodinio veikimo reaktorius prijungtas prie išsiskiriančių junginių kondensavimo sistemos.

Tyrimams naudota 1000 g susmulkintų padangų atliekų. Bandymo metu įkrauta žaliava į vienkartinės įkrovos reaktorių yra kaitinama iki bandymo pabaigos. Eksperimentas laikomas baigtu, kai iškrenta paskutinis lašas pirolizės skystųjų produktų, bei nustoja skirtis dujos.

Norint įvertinti panaudotų padangų perdirbimo būdo galimybes, naudojant pirolizės metodą, buvo panaudotos susmulkintos padangos, su kuo mažesniu pašalinių ingredientų kiekiu.

Pirolizė buvo atliekama 350 °C ir 450 °C temperatūroje, įvertinant dujinio produkto, kieto likučio ir pirolizės alyvos išėigas. Taip pat buvo tirta pirolizės alyvos tankis, klampis, sieros kiekis, angliavandenilių sudėtis.

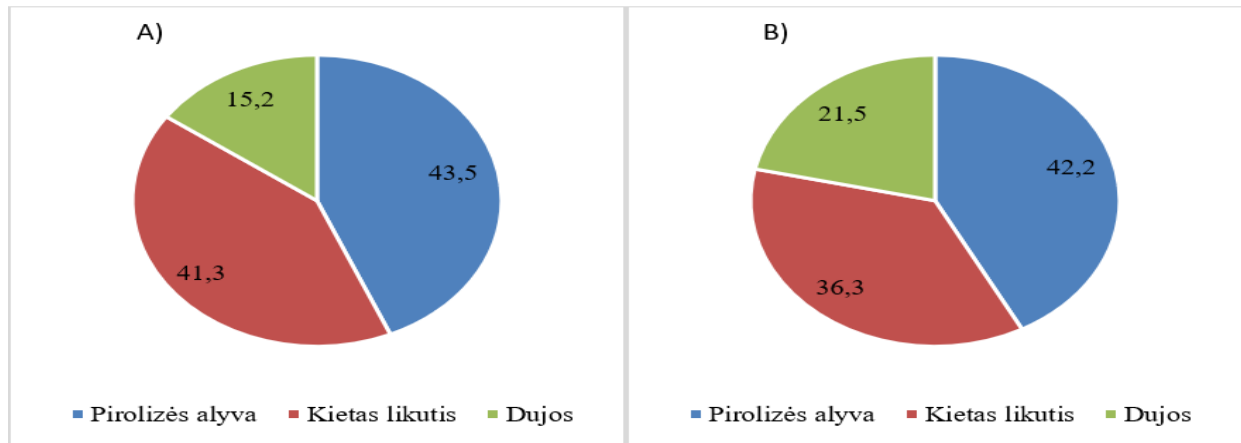
Toliau pateikiamose rezultatuose pirolizės alyvos bus lyginamos su sunkiojo jūrinio kuro leistinomis vertėmis (Heavy Fuel Oil – HFO).

## Darbo rezultatai ir jų aptarimas

**Pirolizės proceso tyrimų rezultatų aptarimas.** Panaudotų padangų pirolizė buvo atliekama prie dviejų skirtingų temperatūrų 350 °C ir 450 °C, tam kad sužinoti, kurioje temperatūroje gaunamos didesnės skystos produkto išėigos. Skystas produktas pradėjo skirtis proceso viduryje, pirmas lašas I pirolizės metu pasirodė pasiekus 178 °C temperatūrą ir pasiekus 207 °C temperatūrą II pirolizės metu. Pirolizės buvo vykdomos tol kol nebesiskyrė skystasis likutis.

Pasibaigus procesui buvo pamatuotas skysto produkto kiekis, pasvertas kietas likutis ir apskaičiuota dujų išėiga. Rezultatai pateikiami 1 paveiksle. Buvo gauta, kad I pirolizės proceso metu pirolizės alyvos susidarė 43,5%, kieto

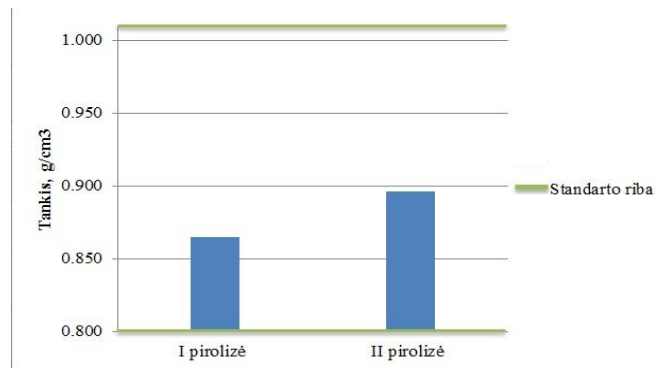
likučio 41,3% ir dujų 15,2%. O atlikus pirolizę aukštesnėje temperatūroje (450°C), galima pastebėti, jog pirolizės alyvos susidarė 42,2%, kieto likučio susidarė 36,3%, o dujų 21,5%.



1 pav. Pirolizės proceso produktų procentinės išieigos A) I pirolizės išieigos B) II pirolizės išieigos

Palyginus I ir II pirolizės gautus duomenis, temperatūrų pokytis didelės įtakos nedaro pagrindiniam pirolizės proceso produktui - alyvai, skirtumas yra tik 1,3%. Padidinus temperatūrą kieto likučio susidarymas sumažėjo 5%, o dujų išaugo 6,3%. Toks didelis kieto likučio kiekis priklauso nuo žaliavų kokybės, kadangi padangų sudėtyje be organinių ir neorganinių polimerų yra įvairių pridėtinių medžiagų pvz. metalo, antioksidantų bei tekstilės.

**Tankio rezultatų aptarimas.** Pirolizės alyvoms buvo nustatyta tankio vertės, panaudojant areometrų, kurios pateikiamos 2 paveiksle.

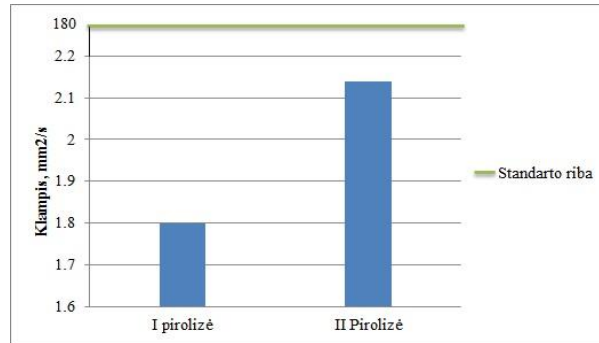


2 pav. Pirolizės alyvų tankio rezultatai

Iš pateiktų rezultatų matome jog Pirolizės alyvų tankis ( $0,865 \text{ g/cm}^3$  ir  $0,896 \text{ g/cm}^3$ ) atitinka sunkiojo jūrinio kuro standartą, kuriame jis apibrėžtas  $0,800 - 1,010 \text{ g/cm}^3$ .

Mokslininkas Hurdogan ir kiti [9] teigia, jog panaudotų padangų pirolizės metu, prie  $500^\circ\text{C}$  temperatūros gautos alyvos tankis yra  $0,907 \text{ g/cm}^3$ . Taigi galima teigti jog pirolizės alyvos tankis yra tiesiogiai susijęs su procese naudojama temperatūra.

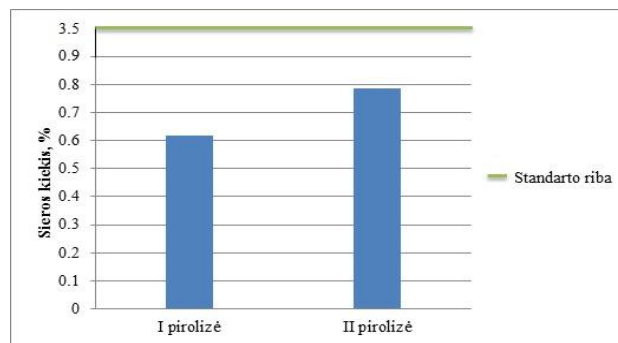
**Klampio rezultatų aptarimas.** Klampio matavimai buvo atliekami naudojant kapiliarinį viskozimetrą esant  $40^\circ\text{C}$  temperatūrai. Šie rezultatai yra pateikti 3 paveiksle.



3 pav. Pirolizės alyvų klampio vertės

Pirolizės alyvų klampis ( $1,81\text{mm}^2/\text{s}$  ir  $2,14\text{mm}^2/\text{s}$ ) atitinka sunkiojo jūrinio kuro standartą, kuriame jis apibrėžtas  $180\text{mm}^2/\text{s}$ . Gauti rezultatai yra ženkliai mažesni nei standarto vertės, o kaip žinia klampumui didelę įtaką turi sunkiųjų angliavandenilių kiekis. Todėl galima daryti prielaidą jog gautose pirolizės alyvose didesnę dalį sudaro lengvieji angliavandeniliai.

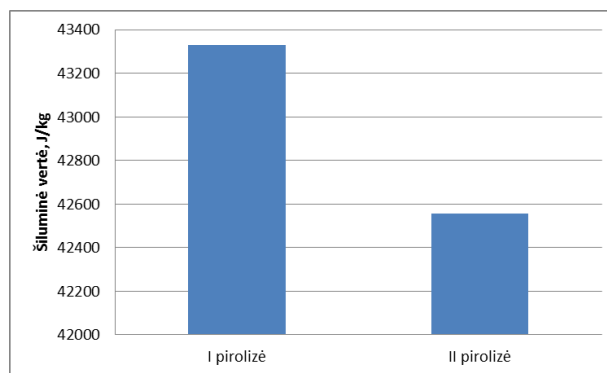
**Sieros kiekio rezultatų aptarimas.** Sieros kiekis pirolizės alyvose buvo išmatuotas panaudojus rentgeno fluorescencinį spektrometrą. Šie duomenys yra pateikiami 4 paveiksle.



4 pav. Pirolizės alyvų sieros kiekio rezultatai

4 paveiksle pateikti duomenys yra išreikšti ir pateikti tūrio procentais. Pirolizės alyvų kiekis ( $0,6187\%$  ir  $0,7854\%$ ) atitinka sunkiojo jūrinio kuro standartą, kuriame jis apibrėžtas  $3,5\%$ .

**Šiluminių verčių rezultatų aptarimas.** Šilumingumas yra vienas svarbiausių kokybės rodyklių jis parodo potencialios energijos išsiskyrimą sudeginus  $1\text{ kg}$  produkto. 5 paveiksle galima matyti pateiktas pirolizės alyvų šiluminės vertes.



5 pav. Pirolizės alyvų šiluminės verčių rezultatai

Sunkiojo jūrinio kuro standarte šiluminė vertė nėra reglamentuojama, todėl gautų pirolizės alyvų šiluminės vertės (43328 J/kg ir 42556 J/kg) negalima palyginti su standartu.

**Dujų chromatografijos rezultatų aptarimas.** Dujų chromatografijos rezultatai yra pateikiami 1 lentelėje.

**1 lentelė.** Pirolizės alyvų alifatinių junginių koncentracijos

Pikas	Pavadinimas	I Pirolizės alyvoje angliavandenilių koncentracija (g/l)	II Pirolizės alyvoje angliavandenilių koncentracija (g/l)
1	C11	0.3962	6.7186
2	C12	0.2121	3.1019
3	C13	0.3721	0.1753
4	C14	1.1347	2.4070
5	C15	3.0764	2.8296
6	C16	2.8788	2.2307
7	C17	2.6590	1.7968
8	C19	0.3583	0.4838
9	C20	0.2337	-
10	C20	0.0988	-
11	C24	-	0.0399
12	C26	0.1218	0.0832
13	C27	-	0.0183
14	C28	-	0.0207
15	C30	-	0.0033
16	C32	-	0.0049

Pateiktoje lentelėje matome jog I pirolizės alyvoje yra daugiau lengvesnių angliavandenilių junginių, o II pirolizės alyvoje matome atsirandant nedidelius kiekius sunkesnių angliavandenilių junginių. Dujų chromatografijos duomenys taip pat įrodo jog keliat temperatūrą pirolizės proceso metu gauname produktą, kuriame yra daugiau ilgesnės grandinės angliavandenilių.

### Išvados

1. Atlikus pirolizę 350 °C ir 450 °C temperatūrose ir įvertinus skystos fazės išėigą nustatyta, kad didinat temperatūrą, didesnė pirolizės išėiga nebuvo gauta. 350 °C temperatūroje pirolizės alyvos išėiga buvo 43,5 %, o 450 °C temperatūroje susidarė pirolizės alyvos 42,2 %.
2. Ištyrus skirtingose temperatūrose pagamintų pirolizės alyvų fizinės ir chemines savybes, nustatyta, kad I alyvos klampis - 1,81 mm<sup>2</sup>/s, II- 2,14 mm<sup>2</sup>/s, tankis 0,865 g/cm<sup>3</sup> ir 0,896 g/cm<sup>3</sup> atitinkamai. Nustatytas pirolizės alyvų šilumingumas 43,3 kJ/kg ir 42,5 kJ/kg. Atlikus kiekybinę ir kokybinę pirolizės alyvų analizę dujų chromatografijos metodu, gauta, kad I pirolizės alyvoje daugiausiai susidarė C15 junginio, kurio koncentracija buvo 3,0764 g/l. II pirolizės alyvoje susidarė C11 junginio, kurio koncentracija siekė 6,7186 g/l.
3. Ištyrus sieros kiekį gautoje alyvose nustatyta, kad pirolizės alyvoje yra 0,6187 % ir 0,7854 % sieros. Šios vertės neviršiją sunkiojo jūrinio kuro standarto ribinių verčių.

### Literatūros sąrašas

1. J. Byström, Eco efficiency: a path towards integrated resource management, Waste Manage. (Oxford) 32 (2012) 797–798.
2. O. Eriksson, M. Bisailon, M. Haraldsson, et al., Integrated waste management as a mean to promote renewable energy, Renewable Energy 61 (2014) 38–42.
3. W. Wang, C. Bai, C. Lin, et al., Alternative fuel produced from thermal pyrolysis of waste tires and its use in a DI diesel engine, Appl. Therm. Eng. 93 (2016) 330–338

4. Rowhani, T.J. Rainey, Scrap tyre management pathways and their use as a fuel—a review, *Energies* 9 (2016) 1–26.
5. V. Torretta, E.C. Rada, M. Ragazzi, et al., Treatment and disposal of tyres: two EU approaches: a review, *Waste Manage. (Oxford)* 45 (2015) 152–160.
6. K.E. Lorber, R. Sarc, A. Aldrian, Design and quality assurance for solid recovered fuel, *Waste Manage. Res.* 30 (2012) 370–380.
7. X. Colom, J. Canavate, F. Carrillo, et al., Effect of the particle size and acid pretreatments on compatibility and properties of recycled HDPE plastic bottles filled with ground tyre powder, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 1882–1890.
8. X. Dai, X. Yin, C. Wu, et al., Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor, *Energy* 26 (2001) 385–399.
9. Hurdogan E., Ozalp C., Kara O., Ozcanli M. Experimental investigation on performance and emission characteristics of waste tire pyrolysis oil- diesel blends in a diesel engine. *I. J. Hydrogen Energy*, 42 (2017), pp. 23373-23378

# MODELINIŲ AROMATINIŲ NAFTALENO DIIMIDŲ DARINIŲ SINTEZĖ BEI ALKENO $\pi$ - AROMATINIO ŽIEDO $\pi$ SAŲEIKOS TYRIMAS JUOSE

Ugnė Rimkaitė, Ieva Karpavičienė, Edvinas Orentas

Vilniaus Universiteto Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko 24, LT-03225,  
[ugnerimkaite@gmail.com](mailto:ugnerimkaite@gmail.com)

## Įvadas

Naftaleno diimidai (NDI) – rilendiimidų subklasei priklausantys aromatiniai junginiai, kuriems būdingas didelis terminis ir cheminis atsparumas bei oksidacinis-redukcinis aktyvumas. Šie dariniai pasižymi stipriomis  $\pi$ -rūgštinėmis savybėmis, kurias lemia elektronų deficitinė naftaleno žiedų sistema [1]. Dėl  $\pi$ -rūgštinių savybių NDI yra laikomi potencialiais junginiais kuriant n-tipo puslaidininkius [2], molekulinis optoelektroninius įrenginius [3], anijonų sensorius bei specifinius  $\pi$ -rūgštinius organokatalizatorius [4], bioaktyvuojamus kryžminio jungimo agentus (angl. *bioactivatable cross-linking agents*) [5], supramolekulines savitvarkes struktūras (angl. *supramolecular self-assembled architectures*), sintetinius jonų pernašos kanalus [6] ir kita.

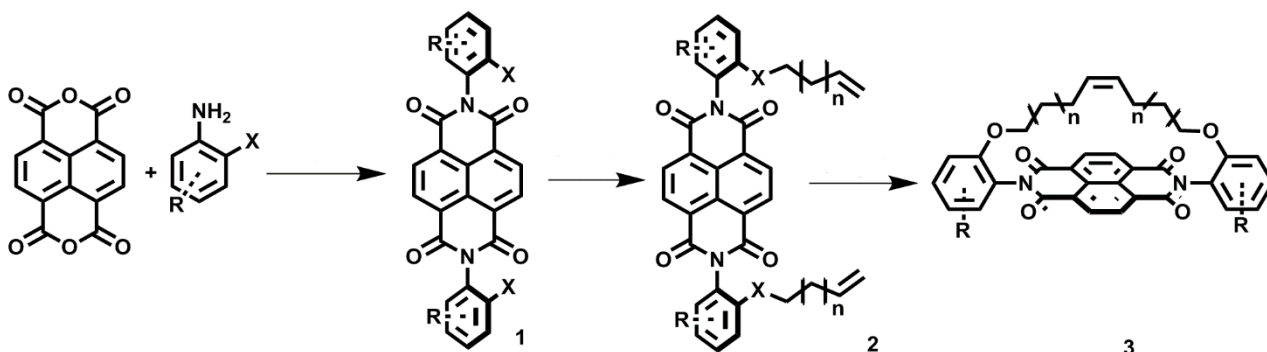
Būdami stipriausiomis žinomomis organinės  $\pi$ -rūgštimis, NDI dariniai yra itin svarbūs tiriant, kuriant ir pritaikant anijono–aromatinio žiedo  $\pi$  sąveikos sistemas [7]; temperatūros ar šviesos inicijuojamus elektronų pernašos procesus [8]; donoro–akceptorius sąveikos sistemas [6]. Mūsų darbo tikslas buvo susintetinti keletą modelinių NDI darinių, skirtų ištirti  $\pi$ - $\pi$  sąveiką tarp NDI elektronų deficitinės aromatinės sistemos ir alkeno dvigubą ryšio, fiksuoto virš NDI  $\pi$ -rūgštinio paviršiaus.

## Rezultatai ir jų aptarimas

Pradiniai NDI dariniai buvo susintetinti iš komerciškai prieinamo 1,4,5,8-naftalentetrakarboksildianhidrido bei atitinkamų anilino junginių. Išbandžius kelias skirtingas sintezės metodikas, buvo pastebėta, kad šių junginių sintezė naudojant mikrobangų spinduliuotę yra efektyviausia - optimizuotomis sąlygomis, šiame žingsnyje buvo pasiekta 95 % išeiga. Gauti tarpiniai produktai buvo panaudoti tolimesniame žingsnyje, sintetinant NDI–bis–alkeno struktūras. Didžiausios išeigos (46-66 %) šioje stadijoje buvo gautos atliekant reakcijas su NDI, turinčiais fenolio fragmentus. Paskutiniame sintezės žingsnyje buvo atlikta olefinų metatezė, kurios metu buvo išbandyti 1-mos ir 2-os kartos Grubb'so katalizatoriai, tačiau tik 1-mos kartos katalizatorius pasižymėjo katalitiniu aktyvumu.

## Išvados

Šiame darbe buvo pateikta sąlyginai efektyvi modelinės NDI-alkeno sistemos sintezė, kurios trijų pakopų išeiga



siekia 30- 40 %. Visų susintetintų darinių struktūros buvo patvirtintos BMR ir IR analizės metodais. Atliekant tikslių darinių sintezę buvo optimizuotos aromatinių NDI sintezės sąlygos; nustatyta, kad alil fragmentai modeliniuose NDI junginiuose yra per trumpi metatezei vykti, o dominuojantys olefinu metatezės produktai yra trans alkenai.

## Padėka

Tyrimas finansuojamas Lietuvos Mokslų tarybos (grant no. S-MIP-17-46).



Lietuvos  
mokslų  
taryba

## Literatūra

1. M. Al Kobaisi, S.V. Bhosale, K. Latham, A.M. Raynor, S. V. Bhosale, Functional Naphthalene Diimides: Synthesis, Properties, and Applications, *Chem. Rev.* **116**, 11685-11796 (2016).
2. H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y. Y. Lin, A. A. Dodabalapur Soluble and Air-stable Organic Semiconductor with High Electron Mobility. *Nature* **404** (6777), 478–481, (2000).
3. Y. Ofir, A.Zelichenok, S. Yitzchaik, 1,4;5,8-naphthalene-tetracarboxylic diimide derivatives as model compounds for molecular layer epitaxy, *J. Mater. Chem.*, **16**, 2142–2149 (2006)
4. H. Ke, L. Wang, Y. Chen, M. J. Lin, J. Z. Chen, Electron-deficient naphthalene diimides as efficient planar  $\pi$ -acidorganocatalysts for selective oxidative C–C coupling of 2,6-di-tert-butylphenol: A temperature effect, *Journ. of Molec. Catalys. A: Chem.*, **385**, 26–30 (2014)
5. M. Di Antonio, F. Doria, M. Mella, D. Merli, A. Profumo, M. Freccero, Novel naphthalene diimides as activatable precursors of bisalkylating agents, by reduction and base catalysis, *J. Org. Chem.*, **72**, 8354-8360 (2007)
6. P. Talukdar, G. Bollot, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile Synthetic Ion Channels with Rigid-Rod  $\pi$ -Stack Architecture that Open in Response to Charge-Transfer Complex Formation. *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (18), 6528–6529 (2005).
7. Y. Zhao, N. Sakai, S. Matile, Enolate chemistry with anion– $\pi$  interactions, *Nature Communication*, **5**, 3911 (2014)
8. S. Guha, F. S. Goodson, S. Roy, L. J. Corson, C. A. Gravenmier, S. Saha, Electronically Regulated Thermally and Light-Gated Electron Transfer from Anions to Naphthalenediimides. *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (39), 15256–15259, (2011).

# SUDĖTINIŲ NPK TRĄŠŲ LAZDELĖS IR JŲ SAVYBĖS

V. Rutkauskaitė, R. Šlinkšienė

Kauno Technologijos Universitetas Cheminės technologijos fakultetas  
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra, Radvilėnų pl.19, LT-50254, Kaunas

[v.rutkauskaite@ktu.edu](mailto:v.rutkauskaite@ktu.edu)

## Įvadas

Apie 5 % pasaulyje gaminamų trąšų yra skirtos vaismedžiams, daržovėms, vaiskrūmiams ir gėlėms tręšti. Pastaraisiais metais šių specifinių trąšų asortimentas plečiasi ir didėja. Išanalizavus specialiųjų trąšų, skirtų sodo ir daržo bei dekoratyviniams augalams tręšti, gamybą pasaulyje, šias trąšas galima suskirstyti į grupes: pagrindiniam tręšimui; maitinimui per lapus (papildomam tręšimui purškiant); kambarinėms ir balkoninėms gėlėms.

Skirtingos augalų rūšys pasižymi skirtingomis specifinėmis savybėmis, todėl reikalauja skirtingo maisto medžiagų kiekio ir santykio. Todėl augant augalams reikalingas įvairus specialiųjų trąšų asortimentas. Trąšų markių įvairovė gali būti labai didelė, nes skirtingų augalų maitinimui, priklausomai nuo vegetacijos laikotarpio reikia skirtingo maisto medžiagų santykio ir sudėties trąšų.

Specialiųjų trąšų gamyba nuo tradicinių trąšų gamybos skiriasi, pirmiausia mažesniu gamybos pajėgumu. Žaliavos parenkamos taip, kad neturėtų kenksmingų priemaišų, kurios galėtų likti trąšose, pereiti į augalus (pvz. daržoves) ir vėliau turėti įtakos žmogaus sveikatai ar gyvybei. Pasaulyje specialiųjų trąšų įvairovė labai didelė, gaminama daugybė trąšų kompozicijų įvairioms augalų rūšims tręšti. Pradedant nuo kompleksinių trąšų, kuriose yra ir azoto, ir fosforo, ir kalio (su mikroelementais arba be jų) iki vienkomenčių trąšų, biologiškai aktyvių medžiagų, humuso rūgščių ir jų junginių. Pagrindinė specialiųjų trąšų paskirtis – maksimaliai aprūpinti augalą reikalingomis maisto medžiagomis bet kuriuo augimo laikotarpiu. Daug azoto turinčios trąšos, skirtos dekoratyviniams augalams. Didelį kiekį fosforo turinčios trąšos skirtos žydintiems augalams. Kaktusams ir kitiems sokulentams reikia trąšų, kuriose azoto ir kalcio kiekiai maži, o daug yra fosforo ir kalio. Orchidėjoms skirtos mažos koncentracijos trąšos, azalijoms ir rododendrams tinka trąšos, kuriose nėra kalcio. [1]

Specialiosios trąšos dažnai gaminamos ne standartinės (sferinės), o kitokių formų, pvz., tablečių, lazdelių ir t. t. Tokios trąšos įterpiamos į vazonėlį vieną kartą per metus ir lėtai tirpsta atpalaiduodamos jose esančias augalų maisto medžiagas (1 pav.).



1 pav. Trąšų vartojimo būdai priklausomai nuo naudojamų trąšų formos [2]

Tačiau kuriant ir naudojant tokias trąšas labai svarbu, kad su jomis patenkančios medžiagos būtų kuo geriau pasisavinamos, t. y., kad augaluose vyktų aktyvi medžiagų apykaita. Tokiu tikslu yra naudojamos įvairios bioaktyvios medžiagos, kurios papildomai įterpiamos į dirvą, tačiau taip apsunkinama augalų priežiūra, bei sunku nustatyti

reikalingą tokių medžiagų kiekį ir sąveiką su sudėtinėse NPK trąšose esančiais komponentais. Todėl šio darbo tikslas – sukurti didelės koncentracijos bechlores trąšų lazdeles su papildomais bioaktyviais priedais.

## Tyrimo objektas ir metodika

Remiantis agronominėmis rekomendacijomis parinktos žaliavos: kalio nitratas ( $KNO_3$ ), kalio dihidrofosfatas ( $KH_2PO_4$ ), kalcio hipofosfitas ( $Ca(H_2PO_2)_2$ ), kalio sulfatas ( $K_2SO_4$ ), magnio sulfatas ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ), Fosfix – biologinis preparatas (F), Humicop – skystas huminių rūgščių koncentratas (H).

Reikiamai trąšų formai išgauti, pasirinktas ekstruzinis lazdelių gamybos būdas, kurio esmė yra norimos formos trąšų gavimas, perleidžiant drėgną žaliavų masę per tam tikro profilio ertmę. Siekiant gauti geriausių fizinių ir cheminių savybių lazdeles, buvo gamina serija mėginių iš tų pačių žaliavų tačiau keičiant rišamąsias medžiagas, jų koncentraciją ir kiekį. Kaip rišamosios medžiagos buvo naudojama:  $H_2O$ , Fosfix (1, 2, 3 %) ir Humicop (1, 2, 3 %) vandeniniai tirpalai. Buvo gaminamos, dviejų skirtingų matmenų (5 ir 8 mm skersmens ir 4,5 cm ilgio lazdelės).

Pagamintose trąšose esančių pagrindinių maisto medžiagų (azoto, fosforo, kalio) koncentracija buvo nustatoma trąšų reglamente aprašytais metodais. Azoto masės dalis buvo nustatyta Kjeldal'o metodu, naudojant *Gerhardt Vapodest 45s* prietaisą, kuris atitinka DIN EN ISO 9001 standartą. Metodas pagrįstas nitratinio azoto redukavimu iki amoniakinio šarminėje aplinkoje, naudojant Devardos lydinį, ir viso azoto distiliavimu į boro rūgšties tirpalą bei jo kiekio nustatymu titruojant druskos rūgšties tirpalu. Bendrojo azoto masės dalis, išreikšta procentais, skaičiuojama pagal formulę [3]:

$$C_N = \frac{(V - V_0) \cdot K \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25}, \%$$

čia:  $V$  – 0,2 mol/dm<sup>3</sup> koncentracijos druskos rūgšties tirpalo, sunaudotos analizuojame pavyzdžio titravimui, tūris, cm<sup>3</sup>;  $V_0$  – 0,2 mol/dm<sup>3</sup> koncentruotos druskos rūgšties tirpalo, sunaudoto tuščiojo pavyzdžio titravimui, tūris, cm<sup>3</sup>;  $K$  – pataisos koeficientas perskaičiavimui į tikslią druskos rūgšties  $c(HCl) = 0,2$  mol/dm<sup>3</sup> koncentraciją; 0,0028 – azoto masė, atitinkanti  $c(HCl) = 0,2$  mol/dm<sup>3</sup> koncentracijos druskos rūgšties tirpalo 1 cm<sup>3</sup>, g;  $m$  – trąšų ėminio masė, g.

Bandymo rezultatas yra dviejų lygiagrečiai atliktų bandymų rezultatų aritmetinis vidurkis, kai skirtumas tarp šių bandymų rezultatų yra ne didesnis kaip 0,3 % (pakankama bandymo tikimybė  $P = 0,95$ ).

Fosforo fotokolorimetrinis nustatymas remiasi fosfato sąveika su amonio molibdatu ir vanadatu, susidarant geltonos spalvos fosforo–molibdeno–vanadžio kompleksui ( $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot H_2O$ ). Šio komplekso spalvos intensyvumas priklauso nuo  $P_2O_5$  koncentracijos. Analizės tikslumui padidinti, nustatant didesnę fosforo koncentraciją ( $P_2O_5 > 25\%$ ) gali būti naudojamas diferencinis būdas. Jis paremtas geltono fosforo–molibdeno–vanadžio komplekso šviesos laidumo matavimu, lyginant jį su tirpalu, kuriame yra žinomas  $P_2O_5$  kiekis. Komplekso optinis tankis matuojamas fotokolorimetru, esant bangos ilgiui  $\lambda = 450$  nm. Metodas leidžia analizuoti trąšų gamybos produktus, kuriuose yra iki 70 %  $P_2O_5$ . Santykinė paklaida  $\pm 1$  %. Analizė atlikta naudojant *T70/T80 UV – VIS* Spektrofotometrą, kurio bangos ilgio diapazonas 190 – 1100 nm, bangos ilgio tikslumas  $\pm 0,3$  nm, bangos ilgio atsikartojamumas  $\pm 0,2$  nm. Naudojant etaloninius tirpalus sudaromas gradavimo grafikas, iš kurio randama  $P_2O_5$  koncentracija (mg/100 cm<sup>3</sup>).  $P_2O_5$  masės dalis apskaičiuojama pagal formulę [4]:

$$C_{P_2O_5} = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{G \cdot V \cdot 1000}, \%$$

čia:  $a$  –  $P_2O_5$  koncentracija, nustatyta pagal kalibravimo grafiką, mg/100 cm<sup>3</sup>;  $G$  – tiriamo mėginio masė, g;  $V$  – tirpalo, paimto analizei, tūris, cm<sup>3</sup>.

Kalio nustatymo liepsnos fotometriniu metodu esmė yra analizuojamo tirpalo išpurškimas į liepsną, kuri yra atomų sužadavimo šaltinis. Kalis analizuojamas pagal 766,5 nm ir 769,9 nm spektro linijų dubletą. Spektro linijų intensyvumas yra proporcingas elemento koncentracijai. Elemento koncentracija nustatoma 0,5–3,0 % tikslumu. Koncentracijos nustatymui naudojamas gradavimo grafiko metodas. Analizė atlikta naudojant *Jenway PFP7* prietaisą. Kalio masės dalis (perskaičiuota į  $K_2O$ ) apskaičiuojama pagal formulę [5]:

$$C_{K_2O} = \frac{b_1 \cdot 1,205 \cdot 500 \cdot 100}{1000 \cdot m}, \%$$

čia:  $b_1$  – kalio koncentracija analizuojamame bandinyje, nustatyta gradavimo grafiko arba ribojančių tirpalų, mg/cm<sup>3</sup>;  $m$  – analizei paimta bandinio masė, g.

Drėgmės kiekiui nustatyti buvo naudojamas elektroninis drėgmės analizatorius KERN MLS\_N. Analizatoriaus veikimas pagrįstas išgarinamo vandens, naudojant halogeno lempą, svorio pokyčio nustatymu, kaitinant bandinį iki 100 °C, kol nustoja keistis bandinio masė.

Statinis stipris apibūdinamas jėga, kuri reikalinga sutrupinti (sugniuždyti) atskiras daleles. Šiai jėgai išmatuoti buvo naudojamas IPG–2 analizatorius, kurio didžiausia spaudžiamoji jėga yra 200 N, paklaida  $\pm 1,6\%$ . Stipris nustatytas traiskant 10 cilindro formos bandinių (plonų lazdelių išmatavimai – 5x5 mm., storų lazdelių – 5x8 mm) ir pagal intervalinį įvertį skaičiuojant aritmetinį vidurkį, santykinę, standartinę bei absoliučiąsias paklaidas.

Hidroskopiškumas nusako medžiagų gebėjimą iš oro sugerti drėgmę, kai tiriamosios medžiagos laikomos pastovios temperatūros ir pastovaus slėgio sąlygomis, o sugertos drėgmės kiekis nustatomas gravimetriniu metodu. Suformuotos trąšų lazdelės buvo laikomos eksikatoriuje virš sotaus natrio nitrito tirpalo, nuolat nustatant jų masę, kol ši nustojo keistis. Masės pokyčiui nustatyti naudotos elektroninės WPS 210/C KERN ABJ ( $\pm 0,001$  g) svarstyklės. Eksikatoriuje virš sotaus  $\text{NaNO}_2$  tirpalo buvo palaikoma 60–63 % drėgmė ir 21–25 °C temperatūra.

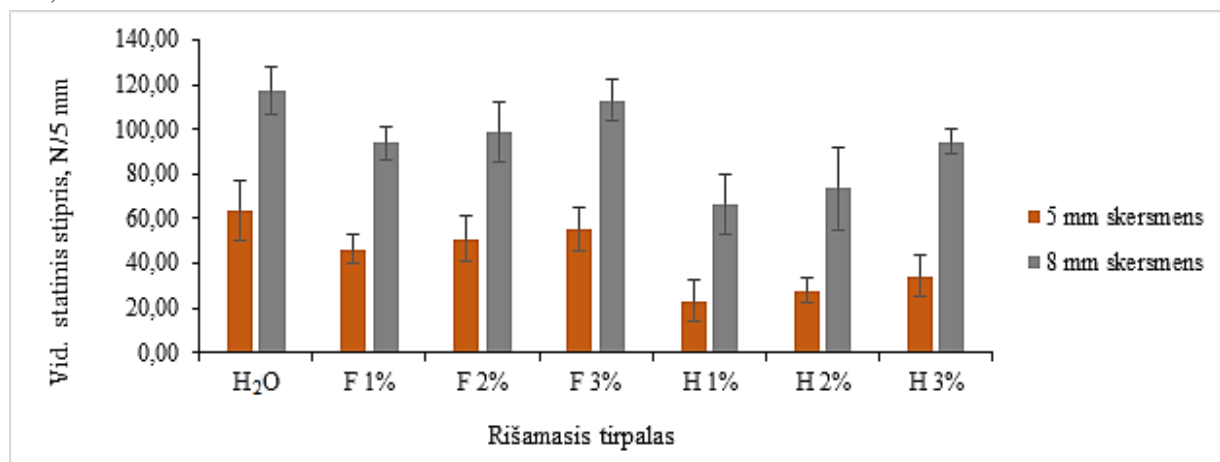
## Rezultatai ir jų aptarimas

Ekstruziniu metodu naudojant minėtas žaliavas buvo gaminamos sudėtinių bechlorių 6–24–33–5 (CaO)–2 (S) markės trąšų lazdelės (2 pav.). Pagamintos ir išdžiovinotos trąšos analizuojamos, nustatant pagrindinius trąšų fizikinius kokybinius rodiklius: statinį stiprį, drėgnį, higroskopiškumą (3–5 pav.).



2 pav. NPK trąšų lazdelės, pagamintos drėkinimo agentu naudojant 2 % koncentracijos Fosfix tirpalą, kuris žaliavose sudarė: a – 9,9 % , b – 10,7 % , c – 11,5 % , d – 12,3 %

Kadangi trąšų lazdelės turi būti vazone išmeigiamos į dirvą gana giliai, viena iš svarbiausių jų fizikinių savybių yra statinis stipris, kuris buvo nustatytas gniuždant vienodo (5 mm) ilgio ir skirtingo skersmens (5 mm ir 8 mm) bandinius. Kaip matyti iš 3 paveiksle pateiktų duomenų, nepriklausomai nuo naudojamo rišamojo tirpalo kilmės ir koncentracijos didesnio skersmens lazdelės pasižymi didesniu statiniu stipriu, kuris siekia nuo 66,4 N/ 5 mm iki 117,2 N/ 5 mm.

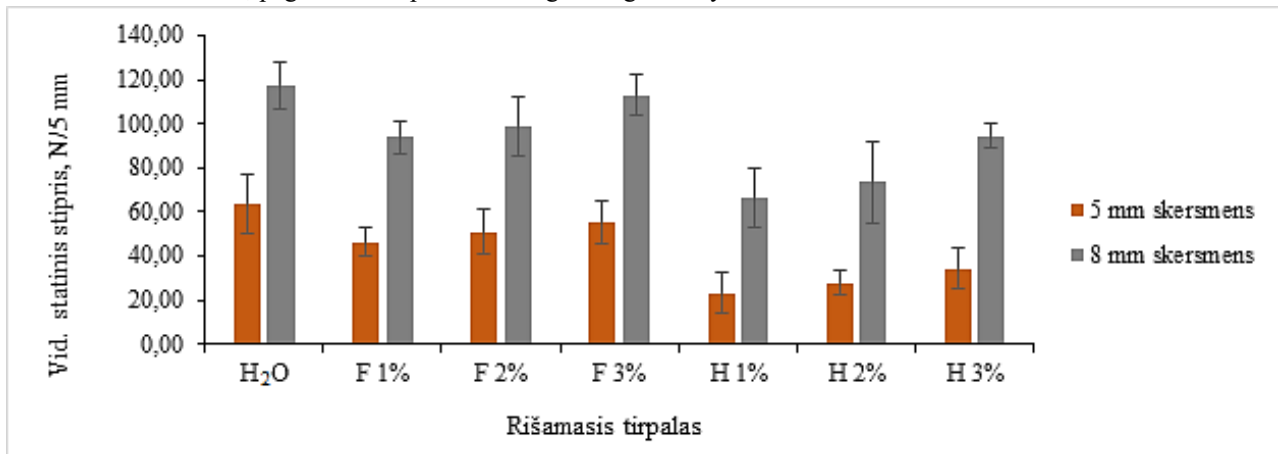


3 pav. NPK trąšų lazdelių statinio stiprio priklausomybė nuo jų gamyboje naudojamo rišamojo tirpalo kilmės ir koncentracijos

Stipriausios lazdelės gaunamos, kai žaliavų mišinys prieš formavimą drėkinamas vandeniu: 5 mm skersmens lazdelių stipris yra 63,5 N/5 mm, o 8 mm – 117,2 N/5 mm. Kaip rišančią medžiagą naudojant įvairios koncentracijos Fosfix ir Humicop tirpalus, statinis stipris sumažėja. Tačiau visos nustatytos statinio stiprio vertės yra labai didelės (ypač 8 mm skersmens lazdelių) ir pagamintos lazdelės yra pakankamai tvirtos, todėl nesubyra smeigiant jas į dirvą.

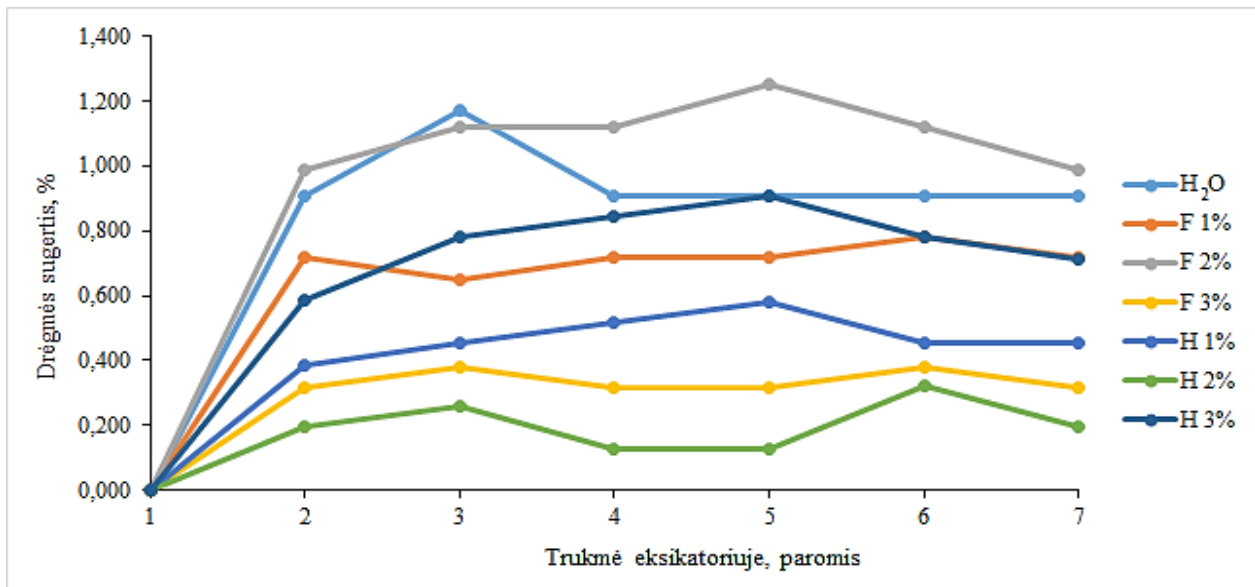
Analizuojant pagamintų NPK trąšų lazdelių drėgmę po džiovinimo (4 pav.), matyti, kad daugeliu atvejų 8 mm skersmens lazdelėse likusios drėgmės kiekis yra šiek tiek mažesnis, nei 5 mm skersmens lazdelėse. Tai būtų galima paaiškinti didesniu paviršiaus plotu, nuo kurio džiovinimo metu pasišalina drėgmė, esant didesnio skersmens lazdelėms.

Vertinant rišamojo tirpalo kilmės ir koncentracijos įtaką, labai didelių svyravimų nenustatyta. Galima teigti, kad trąšų lazdelių drėgmė svyruoja labai siaurame intervale (nuo 0,48 % iki 0,88 %) ir visi bandiniai atitinka trąšoms keliamus reikalavimus, pagal kuriuos produkte drėgmė negali viršyti 2 %.



4 pav. NPK trąšų lazdelių drėgmės priklausomybė nuo jų gamyboje naudojamo rišamojo tirpalo kilmės ir koncentracijos

Pagamintų trąšų lazdelių kokybei įvertinti buvo tiriamas ir šių trąšų higroskopiškumas. Iš 5 paveiksle pateiktų duomenų matyt, kad trąšų lazdelės yra nehigroskopiškos, nes didžiausias sugertos drėgmės kiekis, laikant jas 60–63 % drėgmės ir 21–25 °C temperatūros sąlygomis, yra 1,25 %.



5 pav. NPK trąšų lazdelių higroskopiškumo priklausomybė nuo jų gamyboje naudojamo rišamojo tirpalo kilmės ir koncentracijos

5 paveiksle matomų kreivių pobūdis leidžia daryti išvadą, kad didžiausias drėgmės sugėrimo greitis yra 1-ąją parą, o po 3–sios paros nusistovi. Kreivėse matomi tam tikri minimalūs (iki 0,2 %) drėgmės svyravimai yra visiškai suprantami ir paaiškinami temperatūros ir drėgmės svyravimais eksikatoriuje tyrimo metu.

Pagal gautus rezultatus, buvo išrinkti geriausiomis savybėmis pasižymintys bandiniai, ir naudojant cheminės (Kjeldal'o, fotokolorimetrį ir liepsnos fotometrinių) analizės metodus, nustatyta pagamintų NPK trąšų cheminė sudėtis (1 lent.). Iš lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad naudojant skirtingas rišamąsias medžiagas, augalų maisto medžiagų koncentracijos kinta nežymiai ir svyruoja ribose: 5,03–5,28 % N; 17,45–18,10 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 36,29–38,10 % K<sub>2</sub>O.

**1 lentelė.** Trąšose esančių augalų maisto medžiagų koncentracija, kai rišančio tirpalo koncentracija 12,3 %

Naudotas tirpalas	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	5,03	18,00	38,03
Fosfix 1 %	5,11	18,10	36,42
Fosfix 2 %	5,10	17,95	36,88
Fosfix 3 %	5,27	17,70	36,54
Humicop 1 %	5,27	17,80	38,10
Humicop 2 %	5,28	17,45	36,29
Humicop 3 %	5,15	17,45	36,61

Įvertinus šiuos cheminės analizės rezultatus, patikslinta sukurtų ir pagamintų bechlorių NPK trąšų lazdelių markė būtų 5–18–38–5 (CaO)–2 (S).

## Išvados

Nustatyta, kad 5–18–38–5 (CaO)–2 (S) markės lazdelių formos trąšos, nepriklausomai nuo drėkinimo agento, ekstruziniu būdu geriausiai formavosi žaliavose, esant 12,3 % drėgmės. Plonų ir storų lazdelių fizikinės savybės skiriasi. Drėkinimui naudojant vandenį atitinkamai plonų ir storų lazdelių: drėgmė 0,750–0,476 %; stipris 63,51–117,19 N/5 mm. Drėkinimui naudojant įvairių koncentracijų Fosfix tirpalą plonų ir storų lazdelių: drėgmė 0,795–0,880 % ir 0,506–0,729%; stipris 46,2–55,2 N/5 mm ir 93,7–112,9 N/5 mm. Drėkinimui naudojant įvairių koncentracijų Humicop tirpalą plonų ir storų lazdelių: drėgmė 0,780–0,845 % ir 0,738–0,779 %, stipris 23,19–34,26 N/5 mm ir 66,4–94,3 N/5 mm. Pagamintos lazdelės nehidroskopiškos, nepriklausomai nuo naudoto drėkinimo agento rūšies ir koncentracijos.

## Literatūra

1. Fertilizer.org IFA [interaktyvus]. [žiūrėta 2019 05 01]. Prieiga per internetą: [https://www.fertilizer.org/images/Library\\_Downloads/2010\\_Trenkel\\_slow%20release%20book.pdf](https://www.fertilizer.org/images/Library_Downloads/2010_Trenkel_slow%20release%20book.pdf)
2. Delfi [interaktyvus]. Prieiga per: <https://www.delfi.lt/gyvenimas/namai/kaip-teisingai-tresti-kambarinius-augalus-ir-kokias-trasas-rinktis.d?id=77478381>
3. Standards Association of Lithuania. Lithuanian standart: Fertilizers – Determination of the water-soluble potassium content, 2009. EN15477–2009.
4. Sviklas A.M., Paleckienė R., Šlinkšienė R.; Mineralinių trąšų laboratoriniai darbai. Mokomoji knyga. Kaunas: Technologija, 2002, 55 p.
5. Sviklas A.M., Paleckienė R., Šlinkšienė R.; Mineralinių trąšų laboratoriniai darbai. Mokomoji knyga. Kaunas: Technologija, 2002, 62 p.

# MODELING OF HOST-GUEST SUPRAMOLECULAR SYSTEMS

Gustautas Snarskis<sup>1</sup>, Linas Vilčiauskas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko g. 24, Vilnius 03225  
[gustautass@gmail.com](mailto:gustautass@gmail.com)

## Introduction

Supramolecular chemistry is currently one of the fastest growing fields of chemistry that emphasizes the phenomena occurring outside the simple molecular chemistry, i.e. inter-molecular bonds and self-assembly due to long-range interactions. This is a science studying systems that consists of molecular complexes, with the goal to understand the construction, functions and properties of these complexes [1]. It investigates molecular self-sorting, molecular recognition, host-guest and dynamic covalent chemistry [2]. It is a highly interdisciplinary science that attracts not only chemists but also biologists, physicists, biochemists, crystallographers and environmentalists. Supramolecular chemistry has gained particular interest since 1987. Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn, and Charles J. Pedersen were awarded the Nobel Prize for work with host-guest complexes. Another Nobel Prize was granted to Fraser Stoddart, Jean-Pierre Sauvage and Ben Feringa in 2016 for the design and synthesis of molecular machines.

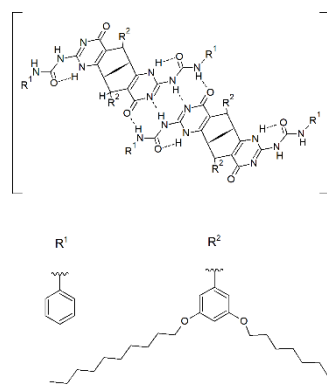
Understanding supramolecular chemistry of the specific non-covalent interactions such as ion-dipole, dipole-dipole, pi-pi, hydrogen bonding, London dispersion forces, is essential for the study and elucidation of biological systems and processes: enzyme activity, protein self-assembly, transport of molecules and ions, storage and processing of genetic information. Supramolecular chemistry also helps to develop effective drugs [3,4]. The drugs are obtained by forming molecules of two or more fragments, that specifically recognize certain enzymes or receptors involved in the disease. Supramolecular catalysts are also being created, template-directed synthesis, based on reversible non-covalent bonding with reagents, orienting them into a favorable geometry in order to form new covalent bonds, is one of many examples. Supramolecular chemistry provides exceptional possibilities for synthesizing controllable mechanisms sized at order of  $10^{-9}$ m. Based on that comes predictions that supramolecules can become the basis of many modern computational devices. Already, supramolecular compounds controlled by and being able to transmit light, chemical or electronic signals, as well as data storage systems and molecular logic gates have been developed [5,6].

However, it is known that due to the large variety of valence and inter-molecular bonds, prediction of the structure and properties of supramolecular systems, as well as synthesis presents a considerable challenge. Various computational and simulation methods are used to solve these problems [7,8]. Creating the right model opens up possibilities to provide stability of supramolecular structures, functionality, which leads to more precise synthesis planning, interpretation of chemical and biological processes.

The aim of this work is to simulate and analyze solvent and host controlled systems and evaluate applicability of various theories and methods for such problems. The main goal is to shine insights on experimentally observed unconventional thermodynamic properties.

## Investigation object

As a system of our interest we chose solvent and host controlled, self-assembling (due to hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  interactions) fullerene receptor, which consist of tetrameric or pentameric aggregates consisting of monomers constructed from ureidopyrimidinone moieties attached to each end of an enantiopure C2-symmetric bicyclo[3.3.1]nonane backbone (Figure 1). Although compound is problematic looking from computational perspective (due to high degree of freedom (note the  $R^2$  groups), it exhibits very interesting properties: complex with fullerene is experimentally observed when toluene is used as a



**Fig. 1.** Molecular structure of tetrameric fullerene catcher.

solvent and decomplexation event occurs when media is changed to chloroform. This seems to be in disagreement with well-known inverse correlation between solubility of fullerene and complex stability [10-13].

## Results and discussion

As a first approach ab initio method, density functional theory (DFT), was considered. In 2012 S. Grimme computed Gibbs free energy of complexation for more than 10 various supramolecular structures with average deviation from experimental results being less than 10 kJ/mol [14]. Following Grimme's success we performed our computations in a similar manner. Groups R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> were removed in order to reduce degrees of freedom and number of atoms, leading to reasonable computational cost. Geometry optimization and frequency calculations were carried out at B3LYP-D3/6-31(d,p) level of theory. For solvation effects on Gibbs free energy solvation model based on density (SMD) and integral equation formalism for polarizable continuum model (IEF-PCM) were tried. Thermodynamic cycle (Figure 2) and following expression for calculating energies were used:

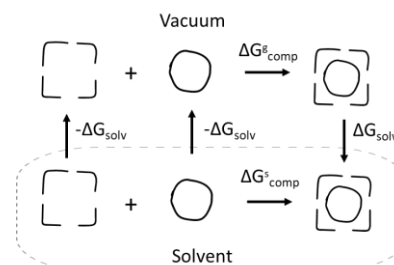
$$\Delta G = G(c) - G(a) - G(b) \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta E + \Delta G_{RRHO} + \Delta \Delta G_{solv} \quad (2)$$

$$\Delta E = \Delta E_{DFT} + \Delta E_{D3} + \Delta E_{BSSE} + \Delta E_{ZPE} \quad (3)$$

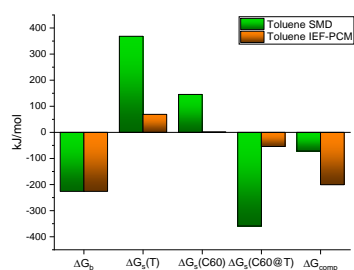
$$\text{IEF-PCM: } \Delta G_{solv} = G_{solv} - G_{gas}^s \quad (4)$$

$$\text{SMD: } \Delta G_{solv} = E_{solv} + G_{nes} - E_{gas}^s \quad (5)$$

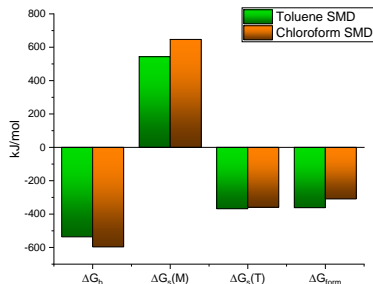


**Fig. 2.** Thermodynamic cycle.

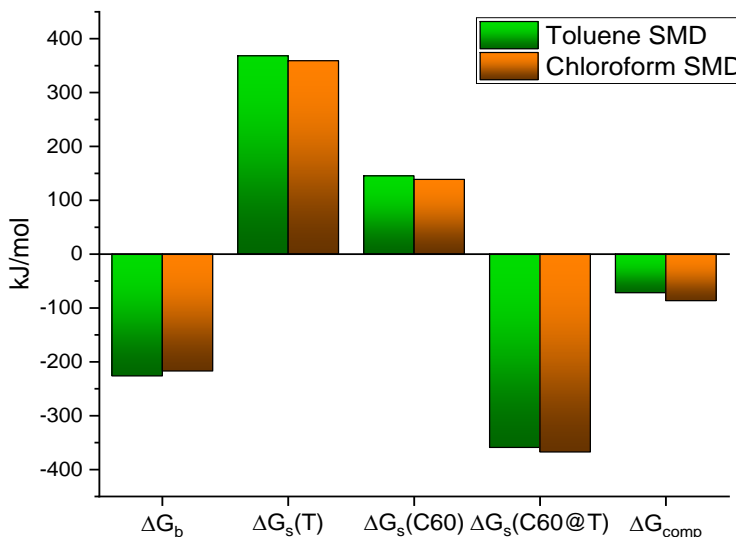
Where equation 1 is a standard approach to obtain free energy difference of complexation event, in our case G(c), G(b) and G(c) are free energy of a complex, tetramer and fullerene respectively.  $\Delta G$  (eq. 2) includes change of electronic energy  $\Delta E$ , rigid rotor and harmonic oscillator approximation for entropy and enthalpy  $\Delta G_{RRHO}$ , and term to account for solvation effects  $\Delta \Delta G_{solv}$ .  $\Delta E$  (eq. 3) itself contains basic DFT electronic energy, energy coming from empirical dispersion correction  $\Delta E_{D3}$  [15], basis set superposition error correction  $\Delta E_{BSSE}$ , and zero-point energy correction  $\Delta E_{ZPE}$ . Equations 4 and 5 depicts two different solvation formalisms used,  $G_{gas}^s$  is Gibbs free energy containing all corrections mentioned before, superscript s denotes that geometry optimized in solution was used,  $G_{nes}$  contains non-electrostatic components: repulsion, dispersion interactions and cavitation energy. All DFT calculations were performed using gaussian09 software [16].



**Fig. 3.** Comparison of solvation formalisms.



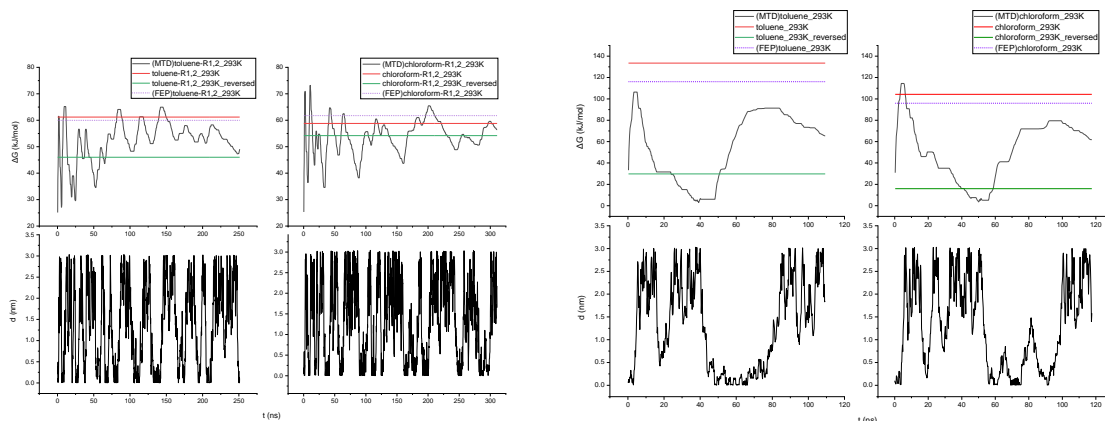
**Fig. 4.** Free energy of tetramer formation in different solvents.



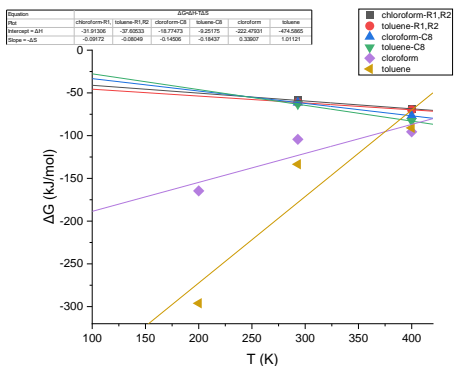
**Fig. 5.** Free energy of tetramer complexation with fullerene in different solvents.

Results for solvation free energy prediction (Figure 3) suggest that SMD formalism is way reliable, since IEF-PCM gives way lower solvation energy compared to the experimental value ( $\sim -125$  kJ/mol). Based on that only SMD was used for  $\Delta\Delta G_{\text{solv}}$  in following computations. Simulations predict correct trends for tetramer formation energies (Figure 4), it turns out that monomer itself is better solvated in chloroform, however, solvation of tetramer is more favorable in toluene, leading to higher stability of aggregates in toluene, which is in agreement with experimentally observed pentamers in toluene, but not in chloroform. Interestingly, complexation Gibbs free energies (Figure 5) shows reverse trend compared to experiment ( $\Delta G_{\text{comp}}$  should be lower when toluene is used as a solvent). Reasoning for that is straightforward: either model itself fails to predict some properties for our system or removed  $R^1$  and  $R^2$  groups plays significant role in complexation event.

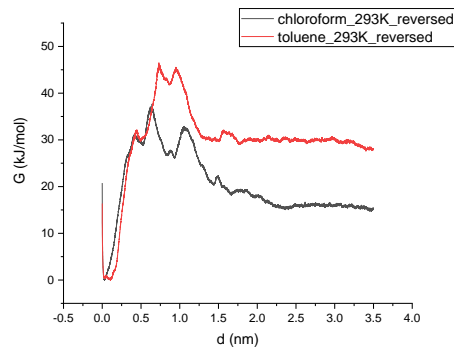
Another approach we followed was molecular dynamics (MD). Simulations were done using GROMACS package and GAFF [17] force field. Three major methods to obtain Gibbs free energy were used: metadynamics (MTD) [18], umbrella sampling [19] and alchemical free energy perturbation (FEP).



**Fig. 6.** Free energy of complexation obtained from: MTD (black line, bottom graphs shows distance between tetramer and fullerene centers of mass versus simulation time), umbrella sampling (red and green lines, depending on starting configurations) and FEP (dotted line). -R1,R2 denotes truncated geometry.



**Fig. 7.** Van't Hoff analysis. -C8 depicts that eight carbon atoms were removed from each end of  $R^2$  group.



**Fig. 8.** Gibbs free energy versus distance between tetramer and fullerene centers of mass.

In case of the system where  $R^1$  and  $R^2$  groups were truncated all three methods are converging and predicts trends comparable to DFT results (figure 6, graph on the left). It turns out that correct thermodynamic trends are starting to emerge only using full geometry (figure 6, graph on the right), which suggests that CH- $\pi$  interactions may play an important role [21]. Performing umbrella sampling at different temperatures (Figure 7) shows big difference in enthalpy and reversion of entropic term. We managed to reproduce the experimental Gibbs free energy of complexation ( $-29.5$  kJ/mol in toluene). However, huge increase in conformational space introduced by  $R^1$ ,  $R^2$  groups is causing convergence problems for all methods, which could be overcome increasing simulations time, choosing better reaction

coordinate than only distance between center of masses, or performing experiments to find out more about the structure and reasonably restraining geometry of tetramer.

### Conclusions

Our work shows that both DFT and MD calculations are reasonable tool for exploring supramolecular events and are in good agreement with each other. On the other hand, when molecules consists of more than 200-500 atoms and possesses variety of probable conformations, DFT approach becomes too expensive. In that case MD tools are still applicable, but convergence becomes really challenging, and in order to reach achievable simulation times, good knowledge of geometry is needed to aid the convergence using reasonable restraints.

### References

1. B. Daas. *Supramolecular Chemistry and its Application*. PIJMS. 2014, 68-74.
2. Y. Jin et al. *Acc. Chem. Res.* 2014, 47 (5), 1575-1586.
3. *Smart Materials for Drug Delivery*. Complete Set Royal Soc. Chem. Cambridge UK. 2013.
4. M. J. Webber et al. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 6600-6620.
5. R. J. M. Nolte et al. *Chem. Rev.* 2005, 105 (4), 1445-1489.
6. V. Balzani et al. *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, Second Edition. ISBN: 978-3-527-31800-1.
7. X. Duan et al. *Procedia Computer Science*. 2013, 18, 779-786.
8. S. J. Marrink et al. *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47, 3470-3489.
9. E. Orentas et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135 (40), 15263-15268.
10. G. N. Gil-Ramírez et al. *Org. Lett.* 2010, 12, 3544-3547.
11. Hosseini et al. *Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 15903-15913.
12. T. Haino et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 997-998.
13. K. Tashiro et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 12086-12087.
14. S. Grimme *Theory. Chem. Eur. J.* 2012, 18, 9955-9964.
15. S. Grimme et al. *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 154104.
16. *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
17. J. Wang et al. *J. Comput. Chem.* 2004, 25, 1157-1174.
18. A. Laio et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2002, 99 (20), 12562-12566.
19. G.M. Torrie et al. *J. Comput. Phys.* 1977, 23 (2) 189-199
20. M. Nishio *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 13873-13900

# FENOLINIŲ JUNGINIŲ IDENTIFIKAVIMAS IR AKTYVUMO NUSTATYMAS BIJŪNŲ (*PAEONIA OFFICINALIS*) METANOLINIAME EKSTRAKTE

Dovilė Sniečkutė<sup>1</sup>, Lijana Dienaitė<sup>1</sup>, Audrius Pukalskas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kauno technologijos universitetas, Donelaičio 73, LT-44249, Kaunas  
[dovile.snieckute@ktu.edu](mailto:dovile.snieckute@ktu.edu)

## Įvadas

Bijūnai (*Paeonia officinalis*) priklauso *Paeoniceae* šeimai, kuri yra plačiai paplitusi Eurazijoje [1]. Šis augalas nuo seno naudojamas tradicinėje kinų ir indų medicinoje, gydant kepenų ligas, epilepsiją, depresiją [2]. Yra nustatyta, kad bijūnų ekstraktus galima panaudoti gydant astmą [3]. Daugelyje kultūrų gėliniai augalai buvo naudojami ne tik medicinoje, bet ir maisto ruošime, iš jų buvo gaminami tokie produktai, kaip trauktinės, nealkoholiniai gėrimai, saldainiai, jie buvo dedami į salotas.

Dauguma augalų sintetina įvairius fitocheminius junginius, kurie jiems reikalingi apsisaugojimui nuo nepageidaujamo išorinio poveikio. Ženklią tokių junginių dalį sudaro fenoliniai junginiai, kurie turi potencialo būti panaudoti įvairių oksidacinio streso sukeltų ligų gydymui, todėl buvo nuspręsta nustatyti atskirų fenolinių junginių įtaką antioksidaciniam bijūnų ekstrakto aktyvumui.

Darbo tikslas – panaudojant skysčių chromatografijos metodus aptikti aktyvius DPPH radikalo sujungėjus ir nustatyti jų struktūras.

## Tyrimo objektas ir metodika

*Peonia officinalis* lapai nuo žydinčio augalo buvo surinkti Vytauto Didžiojo universiteto Botanikos sode, surinkta augalinė žaliava buvo išdžiovinta gerai ventiliuojamoje, nuo tiesioginių saulės spindulių apsaugotoje patalpoje, kambario temperatūroje. Išdžiovinti lapai buvo susmulkinti laboratoriniu malūnu Vitek (An-Der, Austria), naudojant 0,5 mm sietelį. Tirpikliai: ultra švarus vanduo, metanolis, LC-MS grynumo acetonitrilas, DPPH.

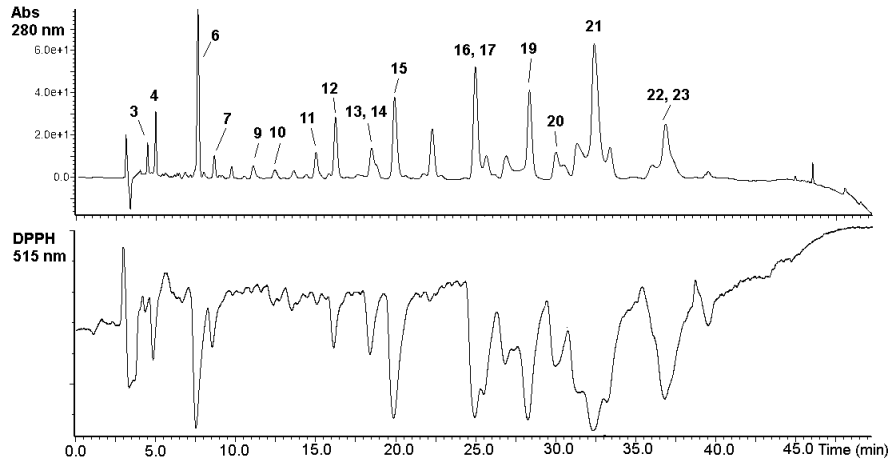
Metodai: Metanolio ekstraktai buvo ruošiami pagreitinotos ekstrakcijos įrenginyje (ASE 350, Dionex, Sunnyvale, JAV). Ekstrahuojama buvo iš 10 g žaliavos, sumaišytos su 4 g diatomitinės žemės. Ekstrakcijai buvo naudojama 66 ml ekstrakcijos celė. Ekstrakcijos temperatūra 60 °C, slėgis 10 MPa, statinė fazė 15 min ir praplovimas 90 s. DPPH radikalo sujungimas buvo matuojamas spektrofotometru, 515 nm bangos ilgyje ir sujungimo geba buvo lyginama su sintetiniu antioksidantu TROLOX. Atskirų junginių aktyvumo nustatymui buvo naudojamas ESCh-DPPH metodas, kurio metu skysčių chromatografe išskirstyti junginiai įleidžiami į DPPH radikalo srautą ir UV detektoriumi išmatuojamas DPPH radikalo absorbcijos sumažėjimas [4]. Junginių identifikavimui, naudotas UESCh-QTOF-MS metodas, kai junginiai išskirstomi ultra efektyviosios skysčių chromatografijos metodu ir užrašomi kiekvieno iš kolonėlės išeinančio junginio masių spektrai 1 ppm tikslumu.

## Rezultatai ir jų aptarimas

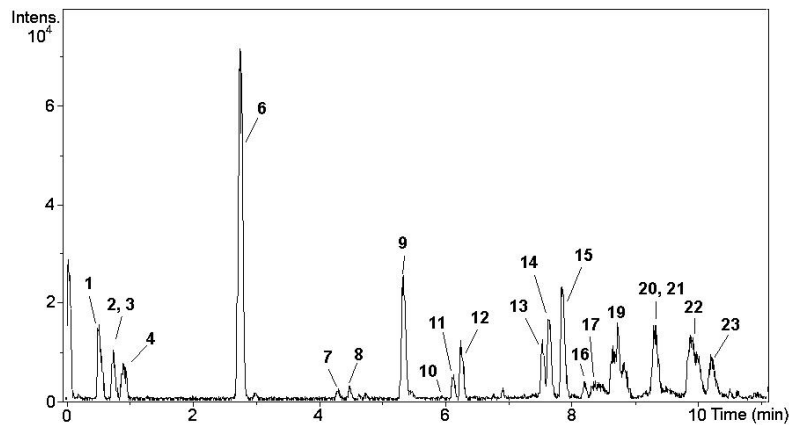
Atlikus DPPH radikalo sujungimo testą nustatyta, kad metanolinio bijūnų lapų ekstrakto aktyvumas ekvivalentus 2424±23.66 μM Trolokso. Tai rodo, kad ekstraktas yra pakankamai aktyvus, todėl toliau buvo atliekamas DPPH aktyvumo nustatymas chromatografinėje sistemoje. Užrašius UV ir DPPH sujungimo chromatogramas, pastebėta, kad dauguma bijūnų lapų metanoliniame ekstrakto esančių junginių gebėjo sujungti DPPH radikalą. Daugiausiai šio radikalo (pagal neigiamų smailių plotą) sujungė junginiai **6**, **15**, **16**, **17**, **21**, **22** ir **23** (1 pav.).

Nustačius, kad tiriamajame ekstrakto yra daug junginių, gebančių sujungti laisvus radikalus, t.y. potencialių antioksidantų, buvo atlikta chromatografinė-masių spektrometrinė analizė, siekiant išsiaiškinti, kokie junginiai yra

pagrindiniai šio ekstrakto antioksidantai. 2 pav. pateikiama ESCh-QTOF-MS chromatograma. Kiekviena chromatogramos smailė atitinka tam tikrą masių spektrą. Kadangi masių spektrai buvo užrašyti naudojant didelį tikslumą, todėl iš spektrinių duomenų buvo įmanoma apskaičiuoti molekulinės junginių formules, o panaudojant fragmentavimą masių spektrometre ir identifikuoti tiriamų junginių struktūras. Iš masių spektrometrijos duomenų, pavyko nustatyti molekulinės formules dvidešimt trims junginiams, tačiau ne visus juos pavyko visiškai identifikuoti.

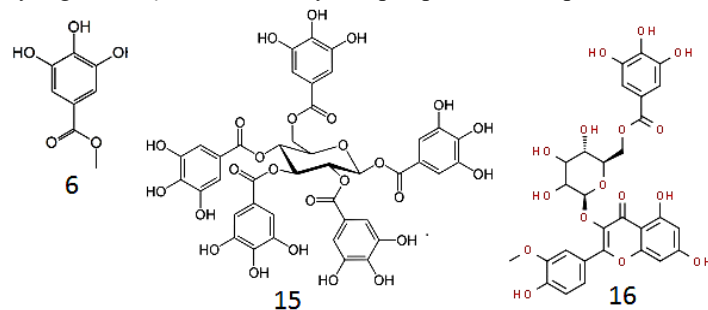


1 pav. Bijūnų lapų metanolio ekstrakto ESCh-DPPH chromatograma.



2 pav. Bijūnų lapų metanolio ekstrakto ESCh-QTOF-MS chromatograma.

Aptiktų junginių chromatografiniai ir spektriniai duomenys pateikti 2 lentelėje. Iš gautų rezultatų matyti, kad didžiąją dalį bijūnų lapuose aptiktų junginių sudaro galo rūgšties ir kvercetino dariniai, taip pat aptiktas vienas izoramnetino darinys (16). Visi šie junginiai pasižymi stipriomis antioksidacinėmis savybėmis, nes yra polifenoliai, o kadangi jie yra glikozidų formos, todėl yra tirpūs poliniuose tirpikliuose.



3 pav. Bijūnų lapų metanolio ekstrakto esančių junginių pavyzdžiai.

Pagal pirmame paveiksle pateiktą chromatogramą didžiausia DPPH radikalo sujungimo geba gali būti priskirta metil galatui, pentagaloil heksozidui, hksagaloil heksozidui, izoramnetin galoil heksozidui, Dihidroksibenzoil acetato digalato dariniui ir dviem neidentifikuotiems junginiams (**22** ir **23**). 3 pav. Pateikiami bijūnų lapų metanoliniame ekstrakte aptiktų junginių pavyzdžiai, iš jų matyti, kad bijūnai pasižymi didele junginių įvairove.

**1 lentelė.** Bijūnų lapų metanoliniame ekstrakte aptikti junginiai

Peak No.	Compound	Molecular formula	t <sub>R</sub> (min)	m/z, [M – H] <sup>-</sup>	MS fragmentai
1	Chino rūgštis	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	0.5	191.0563	-
2	Diheksozė	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>11</sub>	0.6	341.1097	191.0564; 149.0459; 89.0246
3	Galoil heksozidas	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> O <sub>10</sub>	0.8	331.0671	169.0140
4	Galo rūgštis	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>5</sub>	0.9	169.0144	-
5	Digalo rūgštis	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>9</sub>	1.9	321.0253	169.0138; 125.0240
6	Metil galatas	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>5</sub>	2.8	183.0302	168.0060; 140.0112; 124.0166
7	Trigaloil- heksozidas	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> O <sub>18</sub>	4.3	635.0889	483.0838; 465.0641; 169.0175
8	Neidentifikuotas	C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> O <sub>13</sub>	4.5	491.1768	-
9	Peoniflorino darinys	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> O <sub>13</sub>	5.3	525.1617	479.1508; 449.1448; 357.1191; 327.1086; 283.0818; 165.0556;
10	Tetragaloil heksozidas	C <sub>34</sub> H <sub>27</sub> O <sub>22</sub>	5.9	787.1006	617.0793; 456.0683; 169.0139
11	Kvercetin diheksozidas	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> O <sub>16</sub>	6.1	609.1460	463.0883; 301.0325;
12	Kvercetin galoil heksozidas	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> O <sub>16</sub>	6.2	615.0993	463.0884; 301.0324; 169.0132
13	Kvercetin pentozidas	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> O <sub>11</sub>	7.5	433.0779	301.0340
14	Metil digalatas	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>9</sub>	7.6	335.0410	183.0301; 124.0170
15	Pentagaloil heksozidas	C <sub>41</sub> H <sub>31</sub> O <sub>26</sub>	7.8	939.1122	769.0901; 617.0795; 447.0569; 169.0132
16	Izoramnetin galoil heksozidas	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> O <sub>16</sub>	8.2	629.1149	477.1046; 315.0568; 169.0141
17	Dihidroksibenzoil acetato digalato darinys	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> O <sub>15</sub>	8.4	545.0580	469.0489; 393.0466; 169.0135
18	Peoniflorino darinys	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> O <sub>13</sub>	8.4	525.1615	479.1358; 449.1440; 357.1088; 327.1075; 283.0714; 165.0544;
19	Dihidroksibenzoil acetato digalato darinys	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> O <sub>15</sub>	8.7	545.0581	469.0407; 393.0461; 169.0139
20	Dihidroksibenzoil acetato digalato darinys	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> O <sub>15</sub>	9.3	545.0582	469.0381; 393.0468; 169.0140
21	Heksa galoil heksozidas	C <sub>48</sub> H <sub>35</sub> O <sub>30</sub>	9.3	1091.1236	939.1101; 769.0895; 617.0811; 169.0143
22	Neidentifikuotas	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> O <sub>26</sub>	9.9	621.0637	-
23	Neidentifikuotas	C <sub>31</sub> H <sub>21</sub> O <sub>19</sub>	10.2	697.0695	-

Kadangi chromatografinis DPPH sujungimo metodas parodė, jog junginiai **22** ir **23** turi labai didelę įtaką bendram bijūnų ekstrakto antioksidaciniam aktyvumui, todėl yra planuojama šiuos junginius išskirti iš ekstrakto, išgryninti ir identifikuoti panaudojant branduolių magnetinio rezonanso spektroskopiją.

## Išvados

1. Nustatyta, kad bijūnų lapų metanolio ekstraktas pasižymi stipriu antioksidaciniu aktyvumu DPPH radikalo sujungimo sistemoje ir kad jo aktyvumas priklauso ne nuo vieno, bet nuo daugelio įvairių junginių.

2. Panaudojant didelio tikslumo masių spektrometrijos metodą bijūnų lapų metanolio ekstrakto aptikti 23 junginiai, iš kurių 20 identifikuoti.

## Literatūra

1. Pan, K.Y., The analysis of distribution pattern in the Paeoniaceae and its formation, *Acta Phyto. Sin.*, **33**, 340–349, (1995).
2. Ahmad, F., Tabassun, N., Rasool, S., Medicinal uses and phytoconstituents of *Paeonia officinalis*. *International Research Journal of Pharmacy*, **3**, 85-87 (2012).
3. Xia Chen Yi Huang Jing Feng Xiao Fang Jiang Wan Fei Xiao Xiao Xi Chen, Antioxidant and anti-inflammatory effects of Schisandra and Paeonia extracts in the treatment of asthma. *Experimental and Therapeutic Medicine*, **8**, 1479-1483 (2014)
4. Koleva I.I., Niederlander H.A.G., van Beek T.A., An on-line HPLC method for detection of radical scavenging compounds in complex mixtures. *Anal Chem.* **72**, 2323–2328 (2000)

# ELEKTRONUS TRANSPORTUOJANČIŲ MEDŽIAGŲ, TURINČIŲ 1,4,5,8-NAFTALENTETRAKARBKSIDIIMIDO FRAGMENTĄ, SINTEZĖ IR TYRIMAI

Lauryna Monika Svirskaitė, Ernestas Kasparavičius, Tadas Malinauskas

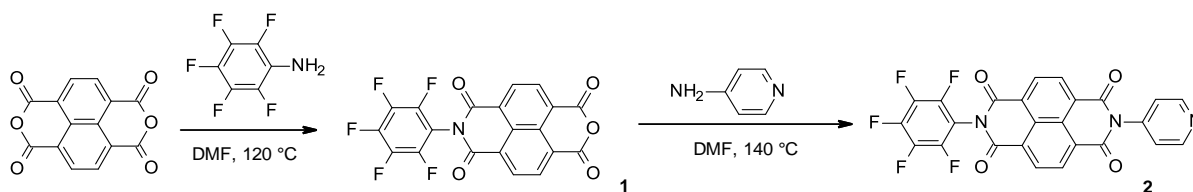
Kauno technologijos universitetas, Organinės chemijos katedra, Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas,  
[lauryna.svirskaite@ktu.edu](mailto:lauryna.svirskaite@ktu.edu)

Nors šiuolaikinė technologija leidžia efektyviau išgauti ir panaudoti neatsinaujinančius energijos šaltinius, visgi jų kiekis senka dėl padidėjusio energijos poreikio. Energijos gamyba iš atsinaujinančių išteklių, tokių kaip saulės energija, yra puiki alternatyva sumažinti iškastinio kuro naudojimą ir šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisiją į atmosferą.

Saulė išspinduliuoja didelį energijos kiekį, kurį galima panaudoti kaip nemokamą ir niekada neišsenkantį energijos šaltinį. Palyginti su tradiciniais elektros generavimo metodais saulės skleidžiamą elektromagnetinę spinduliuotę galima lengvai paversti elektros energija panaudojant fotovoltinius elementus. Perovskitinės saulės celės (PSC) yra naujos kartos sparčiai besivystantys fotovoltiniai įrenginiai, kurie turi eilę privalumų lyginant su saulės elementais silicio pagrindu [1].

Organinės elektronus transportuojančios medžiagos (ETM) yra vienos iš svarbiausių invertuotų PSC komponentų, nuo kurių priklauso PSC efektyvumas. ETM pagrindinė funkcija yra pernešti elektronus link elektrodo ir blokuoti skylių judėjimą ta pačia kryptimi [2]. Fulereno dariniai, pvz: PC<sub>60</sub>BM ir PC<sub>71</sub>BM yra plačiai naudojami kaip ETM invertuotose PSC. Deja, susiduriama su nemažai šių junginių trūkumų: prastas tirpumas organiniuose tirpikliuose, kaitinant aukštoje temperatūroje jie linkę agreguotis, dideli gamybos kaštai [3, 4]. Šio darbo tikslas buvo susintetinti iki šiol literatūroje neaprašytus naujus elektronus transportuojančius junginius turinčius centrinį 1,4,5,8-naftalentetrakarbksidiimido fragmentą su prijungtomis pentafluorfenil ir piridino grupėmis. Tikėtina, kad ETM, turinčios savo struktūroje fluoro atomų, suteiks ETM sluoksniui padidintą atsparumą drėgmės poveikiui, o piridino grupės sumažins perovskito paviršiaus defektus.

Šiame darbe buvo susintetintas naujas junginys 2, jo sintezė pavaizduota **1 pav.**



**1 pav.** Junginio 2 sintezė

Su susintetintais junginiais atlikti preliminarūs tyrimai, siekiant įvertinti jų panaudojimą kaip ETM, perovskitinėse saulės celėse. Buvo tirtos gautų junginių fotoelektrinės, terminės bei optinės savybės.

## Literatūra

1. Juan-Pablo Correa-Baena, Michael Saliba, Tonio Buonassisi, Michael Grätzel, Antonio Abate, Wolfgang Tress, Anders Hagfeldt. Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science* 2017, 358, 6364,739-744.
2. Guang Yang, Hong Tao, Pingli Qin, Weijun Ke and Guojia Fang. Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 3970-3990.
3. Rui Wang, Muhammad Mujahid, Yu Duan, Zhao-Kui Wang, Jingjing Xue, Yang Yang. A Review of Perovskites Solar Cell Stability. *Advanced Functional Materials* 2019, 1808843.
4. Kui Jiang, Fei Wu, Linna Zhu, He Yan. Naphthodiperylenetetraimide-Based Polymer as Electron Transporting Material for Efficient Inverted Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 36549–36555.

# ALUMINUM RECOVERING FROM FOOD AND MEDICINES PACKAGING WASTE: CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL ASPECTS

Tamari Mumladze<sup>1</sup>, Agne Šleiniūtė<sup>2</sup>, Nizy Sara Samuel<sup>3</sup>, Gintaras Denafas<sup>4</sup>

<sup>1,2,3,4</sup> Kaunas University of Technology, Radvilėnų av. 19, LT-50254, Kaunas, Lithuania  
e-mail: [tamari.mumladze@ktu.edu](mailto:tamari.mumladze@ktu.edu)

According to Eurostat Statistics Explained, the amount of packaging waste generated in the EU between 2007 and 2016 was estimated at  $79 \pm 1.25$  million ton per year. From which, packaging waste for food and medicines are approximately 17%. This type of packaging is produced from multilayer films, which can be complex structures with two or more layers, each with an important function. Most produced multilayer film is based on the different polymers, such as: polyester (PET), polypropylene (PP), and polyethylene (PE) as main components, and an aluminum layer.

In general mechanical and chemical recycling technologies are used to separate this type of packaging waste, which are quite difficult process based on previous experiences.

In our laboratory research quite good result was obtained for multilayer packaging waste, such as: food and pharmacies packaging recycling by using Acids.

Three samples of multilayer packaging materials were selected from food and medicines packaging (candy wraps, chocolate/chips pack and blister packaging) for the laboratory experiment which was produced by local shops and pharmacy in Lithuania; Chemicals: Concentrated Nitric Acid and Sulfuric Acid. Energy consumption, emission, and waste generation were maximally avoided during the experiment.

The experiment was carried out in the following conditions: The volume of organic solvents 50-100 ml; Time 5-10 Minutes; The temperature is 0 °C; Mechanical stirring  $\approx 300$  rpm; Noticed: mechanical stirring was used in order to accelerate the process.

The study has shown that the multilayer packaging materials waste can be processed in an environmentally safe and economically favorable way. During the experiment, there was a small loss of materials, and finally the processing rate was increased. The experiment was 100% successful for blister packaging materials, and for the rest of the samples from 50% to 70%. After recycling, it is possible to regenerate of solvents and it can be reuse again.

## References

1. <https://ec.europa.eu/eurostat>
2. European Commission JRC Technical reports, "Guidance for the identification of polymers in multilayer films used in food contact materials"
3. Tamari Mumladze, Samy Yousef, Maksym Tatariants, Rita Kriūkienė, Vidas Makarevicius, Stasė-Irena Lukošiuūtė, Regita Bendikiene, Gintaras Denafasa; Sustainable approach to recycling of multilayer flexible packaging using switchable hydrophilicity solvents; June 2018, Green Chemistry 20(15) DOI:10.1039/C8GC01062E
4. Samy Yousef, Tamari Mumladze, Maksym Tatariants, Rita Kriūkienė, Vidas Makarevicius, Regita Bendikiene, Gintaras Denafasa; Cleaner and profitable industrial technology for full recovery of metallic and non-metallic fraction of waste pharmaceutical blisters using switchable hydrophilicity solvents; Journal of Cleaner Production; Volume 197, Part 1, 1 October 2018, Pages 379-392; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.154>
5. <https://patents.google.com/patent/US20040054018A1/en>; Process of de-lamination of multi-layer laminated packaging industrial refuse.

# TWEEN 80, SPAN 80 IR LECITINO ĮTAKA DAUGIANARIŲ EMULSIJŲ STABILUMUI

Greta Šlimaitė<sup>1</sup>, Sigita Jeznienė<sup>1</sup>, Aušra Šipailienė<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kauno Technologijos Universitetas, Radvilėnų pl. 19, 50254, Kaunas  
[greta.slimaite@ktu.lt](mailto:greta.slimaite@ktu.lt)

## Įvadas

Emulsija, tai heterogeninė dispersinė sistema, kuri sudaryta iš dviejų nesimaišančių skysčių (aliejus/vanduo), iš kurių vienas ląšelio pavidalu yra pasiskirtęs kitame, dėl to vadinama „emulsijų emulsija“. Emulsijos gali būti pritaikytos mažo kaloringumo ir sumažinto riebumo produktams gaminti, maskuoti skonį, užkertant kelią oksidacijai, pagerinant produkto juslines savybes, kontroliuojant junginių išlaisvinimą bei įkapsuliuojant funkcionalius komponentus vidinėje vandens fazėje. Daugelis emulsijų dažnai stabilizuojamos naudojant hidrofilinių ir hidrofobinių paviršinio aktyvumo medžiagų derinį (emulsikliai). Šių paviršinio aktyvumo medžiagų santykis yra svarbus norint pasiekti stabilias vienasluoksnes ir daugianares emulsijas. Emulsikliai leidžia išlaikyti dviejų ar daugiau nesimaišančių fazių dispersijos fizikines ir chemines savybes ir užkerta kelią fazių atsiskyrimui. Emulsikliai suteikia emulsijų sistemai stabilumą. Tai gelifikuojančios arba lipnumą didinančios medžiagos įvedamos į vidinę ir/arba išorinę fazę. Emulsijų stabilumas priklauso nuo mechaninio greičio, emulsinių lašelių dydžio, klampos, temperatūros pokyčio [1-3].

Darbo tikslas – ištirti skirtingų emulsiklių (Tween 80, Span 80, Lecitinas) bei jų koncentracijų įtaką vienasluoksnių vanduo-aliejuje (V/A), aliejus-vandenyje (A/V) emulsijų bei daugianarių vanduo-aliejuje-vandenyje (V/A/V) stabilumui.

## Tyrimo objektas ir metodika

### Pirminių V/A ir A/V emulsijų paruošimas su skirtingomis emulsiklių koncentracijoms

Emulsijai vanduo – aliejuje (V/A) atskirai paruošiamos vandeninės ir aliejinės fazės, t. y. jose ištirpinami emulsikliai. Kambario temperatūros (~20 °C) distiliuotame vandenyje ištirpinamas hirofilinis emulsiklis Tween 80 (0,5 %, 1 %, 2 %, 5 %, 10 %) ir yra gaunama vandeninė fazė (V). Kambario temperatūros rapsų aliejuje (UAB „Vilnius“, Lietuva) ištirpinami lipofiliniai emulsikliai Span 80 arba lecitinas (0,5 %, 1 %, 2 %, 5 %, 10 %) – gaunama fazė (A). Abi fazės šildomos 40 °C vandens vonelėje („Witeg“ WSB-18, Vokietija). Tada į A fazę labai lėtai lašinama V fazė, santykiu 6:4 (aliejus:vanduo) arba 7:3 (aliejus:vanduo) ir plakamos su Ultra Turrax IKA T-18 Basic homogenizatoriumi (HOM) (Štraufenas, Vokietija) 10 min esant 13000 aps/min.

Emulsija aliejus-vandenyje (A/V) ruošiama analogiškai kaip ir V/A emulsija, išskyrus tai, kad suvienodinus A ir V fazių temperatūras, A fazė lašinama į V fazę.

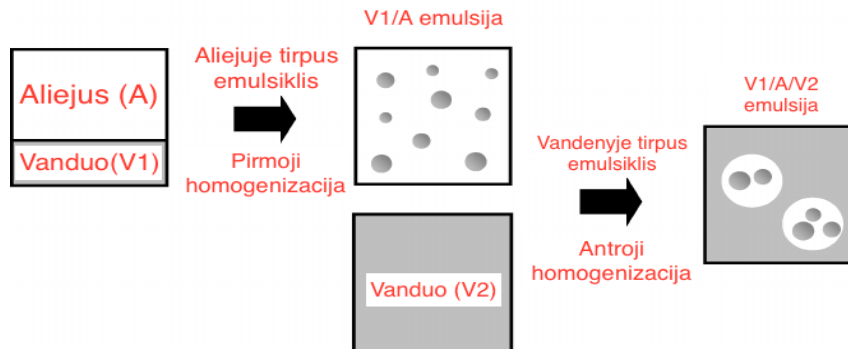
### Daugianarių V<sub>1</sub>/A/V<sub>2</sub> emulsijų stabilizuotų su skirtingomis emulsiklių koncentracijomis paruošimas

Atlikus vienasluoksnių emulsijų stabilumo tyrimus gravitaciniu metodu buvo įvertintos stabiliausios emulsijos ir su jomis ruošiamos daugianarės emulsijos. Daugianarių emulsijų gamyba susideda iš kelių etapų. Pradžioje yra paruošiamos atskiros vandens (V<sub>1</sub> ir V<sub>2</sub>) fazės ir aliejaus (A) fazė. V<sub>1</sub> fazė ruošiama distiliuotame vandenyje ištirpinant 0,5 % polisacharidą (Guargum 5000, Thixogum arba celiuliozę) ir vandenyje tirpų (hidrofilinis) emulsiklių Tween 80 (0,5 %, 1 %, 2 %, 5 % arba 10 %). Lygiagrečiai ruošiama A fazė ištirpinant lipofilinius emulsiklius **Span 80 arba lecitiną** (0,5 %, 1 %, 2 %, 5 %, 10 %) **rapsų aliejuje**. V<sub>2</sub> fazei alginatas (1 % arba 2 %) brinkinamas distiliuotame vandenyje ant magnetinės maišyklės nuolat maišant ir alginato tirpalas paliekamas brinkti per naktį. Visos paruoštos fazės yra šildomos 40 °C temperatūros vandens vonelėje, kol susivienodina jų temperatūra.

**Pirminės emulsijos V<sub>1</sub>/A (vanduo-aliejuje)** ruošimo metu į A fazę labai lėtai lašinama V<sub>1</sub> fazė, kur A ir V<sub>1</sub> fazių svorių santykis atitinkamai yra 6:4 ir 7:3, tada homogenizuojama homogenizatoriumi Ultra Turrax IKA T-18 Basic (Štraufenas, Vokietija) 10 min. 13000 rpm greičiu. **V<sub>1</sub>/A/V<sub>2</sub> emulsija ruošiama, kai gauta vienasluoksniė emulsija iš**

lėto lašinama į  $V_2$  fazę santykiu 6:4 (išorinė vandens fazė:  $V_1/A$  emulsija) Daugianarė emulsija homogenizuojama Ultra Turrax IKA T-18 Basic (Štraufenas, Vokietija) 5 min. esant 9000 rpm greičiui.

Principinė  $V_1/A/V_2$  schema pateikta 1 paveikslėlyje.



1 pav. Principinė  $V_1/A/V_2$  emulsijų ruošimo schema

### Vienasluoksnių ir daugianarių emulsijų su skirtingais emulsikliais gravitacinis stabilumo nustatymas

Emulsijų gravitacinis stabilumas vertinamas pagal jų sudarančių fazių atsiskyrimą laikant jas statinėmis (laikymo) sąlygomis [4]. Bandiniai po plakimo ar maišymo buvo iškart supilti į sugraduotus 30 ml mėgintuvėlius, užkemšami kamščiais ir sudedami lygiagrečiai į stovą. Mėgintuvėliai laikyti kambario temperatūroje ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) ir stebimi numatytą laiką (2 paras). Praėjus numatytam laiko intervalui, fiksuojamas vandens ir aliejaus fazės atsiskyrimas, kuris išreiškiamas procentais nuo viso emulsijos tūrio. Kuo mažesnis pirminės emulsijos išsisluoksniavimas, tuo ji yra stabilesnė.

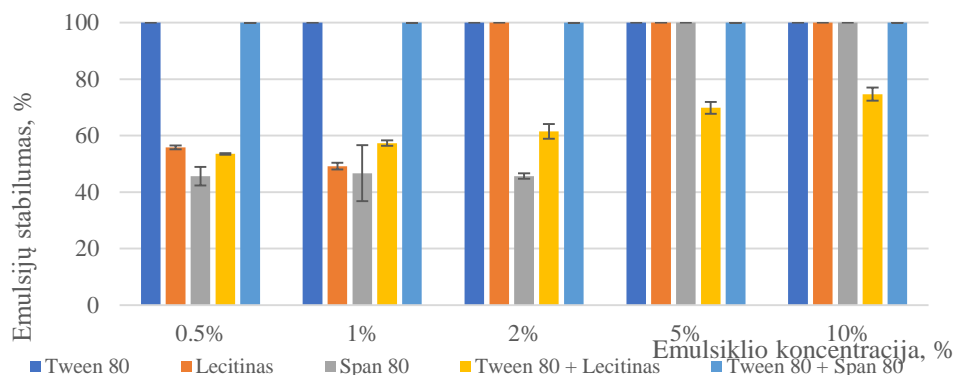
Visų emulsijų stabilumas buvo vertinamas po du pakartojimus.

### Rezultatai ir jų aptarimas

Darbo tikslas buvo įvertinti skirtingų emulsiklių bei skirtingų fazių santykių įtaką  $V/A$  ir  $A/V$  emulsijų stabilumui. Darbo eigoje buvo naudotas Tween 80, Span 80, Lecitinas, Tween 80 + lecitinas bei Tween 80 + Span 80 emulsikliai. Emulsijų nestabilumas gali pasireikšti dėl laisvos energijos pertekliaus. Stabilumas priklauso nuo naudojamo lipofilinio (aliejinėje fazėje) ir hidrofilinio (vandens fazėje) emulsiklių prigimties ir nuo jų koncentracijos, todėl labai svarbu parinkti tinkamus emulsiklius bei jų koncentracijas [5-6].

Paprastai emulsijos destabilizaciją sukelia trys fizikiniai mechanizmai tai yra fazės perėjimas, dalelių dydžio padidėjimas (dėl koalescencijos, flokuliacijos ar Ostwald proceso) ir dalelių gravitacinė migracija (kreminimas arba nusėdimas) [7]. Tirtų emulsijų stabilumas buvo vertinamas gravitaciniu metodu.

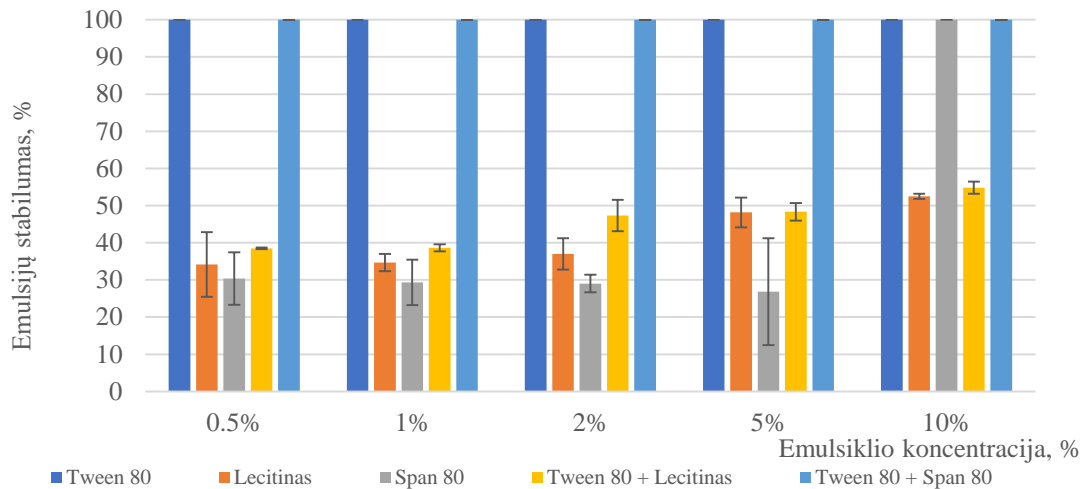
Emulsijų  $A/V$  gravitacinis stabilumo vertinimas buvo atliktas jas plakant su homogenizatoriumi. Gauti rezultatai pateikti 2 pav.



2 pav. Emulsijų  $A/V$  gravitacinio stabilumo rezultatai vandens ir aliejaus santykiu 6:4

Kaip matyti iš pateiktų rezultatų visiškai stabilios emulsijos (kuomet fazių santykis buvo 6:4) gavosi naudojant Tween 80 emulsiklį ir Tween 80 + Span 80 – emulsijų stabilumas buvo 100 %. Span 80 pridėjimas į emulsijas kartu su Tween 80 išliko nepakitęs, nors Span 80 emulsiklis linkęs sudaryti V/A tipo emulsijas [8]. Emulsijos visiškai neišsiskluskniavo. Didinant lecitino koncentraciją nuo 0,5 % iki 1 % emulsijų stabilumas didėjo (49,17 %, 55,83 %), o pasiekus nuo 2 % iki 10 % koncentraciją, emulsijos taip pat gavosi 100 % stabilios. Didinant Span 80 koncentraciją nuo 0,5 % iki 2 % emulsijų stabilumas taip pat didėjo (atitinkamai 44 %, 45 % ir 47,33 %). Padidėjus Span 80 emulsiklio koncentracijai iki 5 % ir 10 % emulsijos taip pat tapo visiškai stabilios. Naudojant Tween 80 + lecitino emulsiklius visiškai stabilių emulsijų išgauti nepavyko, tačiau didinant šių emulsiklių koncentracijas nuo 0,5 % iki 10 %, emulsijų stabilumas padidėjo 21,17 %.

Taip pat buvo plaktos emulsijos su homogenizatoriumi, santykiu 7:3 (vanduo:aliejus). Ir atliktas emulsijų gravitacinis stabilumas. Gauti rezultatai pateikti 3 pav.



3 pav. Emulsijų A/V gravitacinio stabilumo rezultatai vandens ir aliejaus santykiu 7:3

Emulsijų stabilumas didėjo keliant lecitino ir Tween 80 + lecitino emulsiklių koncentracijas, tačiau stabilių emulsijų gauta nebuvo. Emulsijos su Span 80 taip pat stabilumas didėjo esant didesnei emulsiklio koncentracijai. Didinant Span 80 koncentraciją iki 10 % emulsija tapo visiškai stabili. Pilnai stabilios emulsijos gavosi naudojant Tween 80 bei Tween 80 + lecitino emulsiklius. Jokio atsiskluskniavimo nebuvo matyti. Emulsijos, pagamintos naudojant Tween 80, turi didesnę stabilumą nei naudojant Span 80 ar Lecitiną ir todėl gali būti naudojamos produktuose, kuriems reikalingas didelis stabilumas [6].

Emulsijų su lecitinu stabilumas priklausė nuo jo koncentracijos. Žinoma, kad dėl didesnio maišymo greičio ir didesnės emulsiklio koncentracijos susidaro mažesni lašeliai, stabilesnės emulsijos ir inversijos intervalai, turintys tą patį kiekį disperguotos fazės [6]. Lyginant emulsijas tarpusavyje, daugiau stabilių emulsijų gavosi naudojant vandens ir aliejaus 6:4 santykį. Tad parinkus tinkamus komponentų kiekius bei santykius galima gauti stabilias emulsijas. A/V stabilių ir nestabilių emulsijų suvestinė pateikta 1 lentelėje.

1 lentelė. A/V stabilių ir nestabilių emulsijų suvestinė

Fazių santykis Koncentracija	6:4					7:3				
	0,5 %	1 %	2 %	5 %	10 %	0,5 %	1 %	2 %	5 %	10 %
Emulsiklis										
Tween 80	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Lecitinas	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-
Span 80	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+
Tween 80 + Lecitinas	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tween 80 + Span 80	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

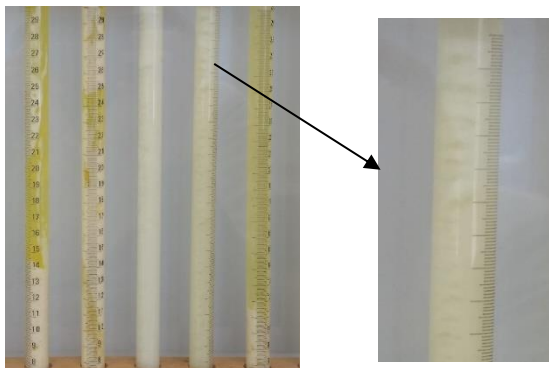
+ žymimi mėginiai, kuriuose fazių atsiskyrimas nepasireiškė

- žymimi mėginiai, kuriuose fazių atsiskyrimas pasireiškė

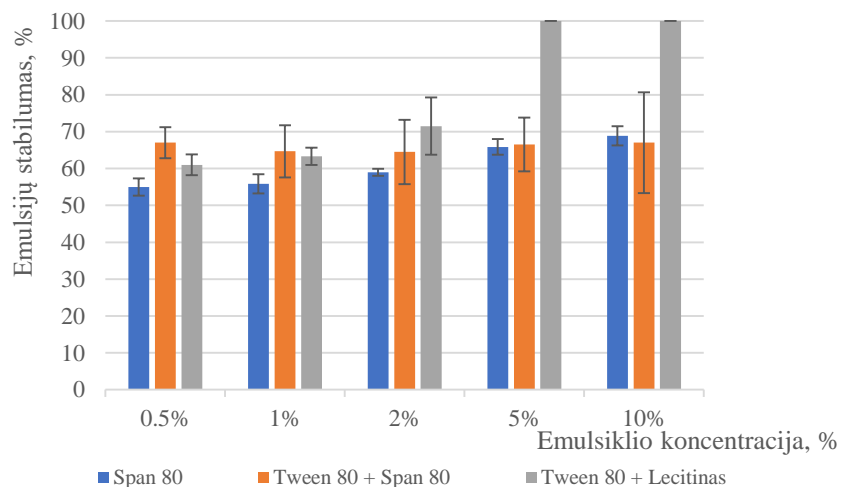
### V/A emulsijų stabilumo vertinimas

Kai emulsikliai Tween 80 ir Lecitinas naudojami atskirai, emulsijų su jais suplakti nepavyko. Emulsijos nebuvo vienodos struktūros, aiškiai matėsi, kad išsisluoksniavo sudarydamos dribsnius. 4 paveikslėlyje parodyta V/A emulsijos plaktos su skirtingomis Tween 80 emulsiklio koncentracijomis (0,5 %, 1 %, 2 %, 5 % ir 10 %).

4 pav. V/A emulsijos plaktos su Tween 80 emulsikliu

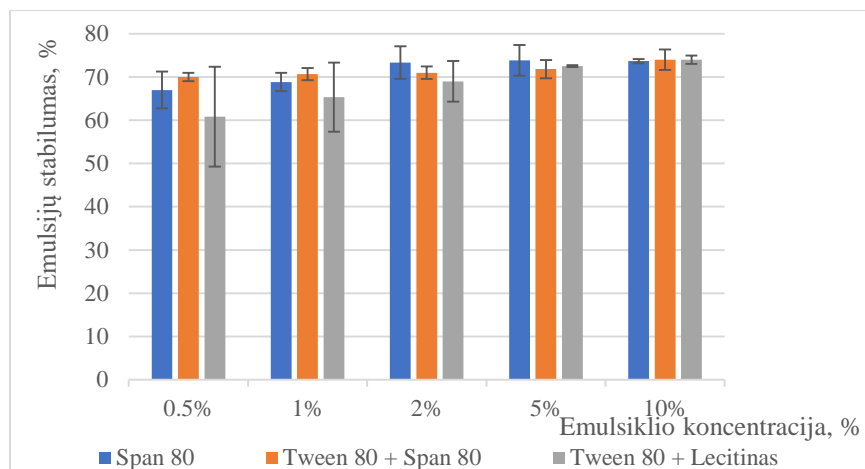


5 ir 6 pav. pateikti rezultatai, kai V/A emulsijos plaktos atitinkamai 6:4 ir 7:3 (aliejus:vanduo) santykiais.



5 pav. Emulsijų V/A gravitacinio stabilumo rezultatai santykiu 6:4 (aliejus:vanduo)

Nustatyta, kad emulsijų stabilumas priklausė nuo emulsiklio koncentracijos, tai yra kuo didesnė emulsiklių koncentraciją, tuo emulsijos stabilesnės. Didinant Tween 80 + lecinino emulsiklių koncentraciją nuo 0,5 % iki 2 %, emulsijų stabilumas padidėjo 10,5 %, o 5 % ir 10 % koncentracijos po 2 parų buvo stabilios, išsisluoksniavimo nebuvo. Tween 80 ir lecitinas nėra efektyvūs emulsikliai, kai jie naudojami atskirai (4 pav.), tačiau Tween 80 + lecinino mišinys yra tinkamas plakant tiek A/V, tiek V/A emulsijas. Naudojami kartu sudaro stabilias emulsijas, dėl žemo paviršiaus įtempio kai emulsiklių uodegėlės glaudžiai susimaišo [9].



6 pav. Emulsijų V/A gravitacinio stabilumo rezultatai santykiu 7:3 (aliejus:vanduo)

Emulsijos su Span 80 stabilumas taip pat didėjo didinant emulsiklio koncentraciją, tačiau stabilių V/A emulsijų nebuvo gauta. Emulsijų, pagamintų su Tween 80 + Span 80 emulsiklių mišiniu, stabilumas siekė 64 – 65 % nepriklausomai nuo jų panaudotos koncentracijos emulsijoje, tai yra stabilių emulsijų nebuvo gauta.

Pagal gautus rezultatus galima teigti, kad 100 % visiškai stabilių emulsijų nebuvo gauta. Po 2 parų visos emulsijos išsisluko ir atsiskyrė vandeningoje fazėje nuo aliejinės fazės. Naudojant Span 80 emulsiklį stabiliausia V/A emulsija gavosi, kai buvo naudojama jo 5 % koncentracija, stabilumas siekė 73,8 %. Naudojant 10 % koncentracijas Tween 80 + Span 80 ir Tween 80 + Lecitinas abejais atvejais stabilumas siekė 74 %.

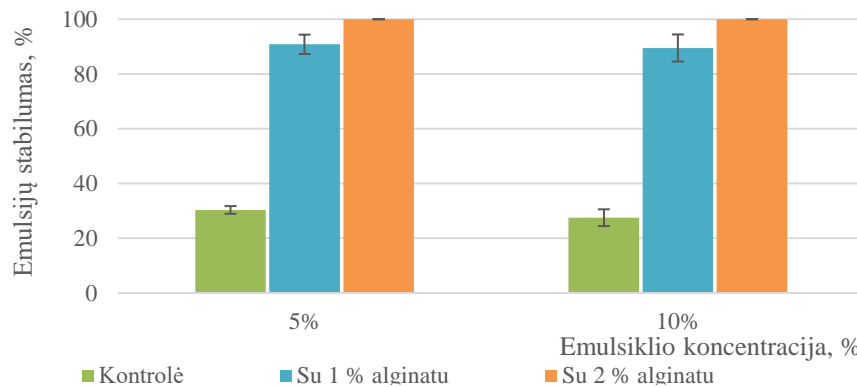
Rezultatai parodė, kad Tween 80 emulsiklis sudaro stabilesnes A/V emulsijas, o Lecitinas su Span 80 – V/A emulsijas. Lecitinas naudojamas atskirai užtikrina žemą A/V emulsijų stabilumą dėl žemo hidrofilinio-lipofilinio balanso (HLB) ir dėl tirpumo aliejuje, tai ir skatina V/A emulsijų susidarymą, o ne A/V remiantis Bankrofto taisykle. Ši taisyklė teigia, kad fazė, kurioje emulsiklis yra labiau tirpus, yra nuolatinė fazė. Vandenyje tirpūs emulsikliai linkę sudaryti A/V emulsijas, o aliejuje tirpūs emulsikliai – V/A emulsijas. Todėl naudojami kartu emulsikliai su skirtingais HLB sudaro patvaresnes ir stabilesnes emulsijas [9-10].

Emulsijų stabilumas priklauso nuo parinktų aliejaus ir vandens santykių.

### Daugianarių emulsijų $V_1/A/V_2$ paruošimas ir jų stabilumo vertinimas

Daugianarėms  $V_1/A/V_2$  ( vanduo-aliejuje-vandenyje) emulsijoms suplakti reikalingos stabilios V/A (vanduo-aliejuje) emulsijos. Po V/A emulsijų stabilumo vertinimo buvo atrinktos stabiliausios emulsijos ir iš jų plakamos daugianarės emulsijos. Iš anksčiau atliktų tyrimų matyti, kad stabilios gavosi V/A emulsijos, santykiu 6:4, kai buvo naudojami kartu maišyti emulsikliai Tween 80 + lecitinas, kurių koncentracijos buvo 5 % bei 10 %.

Buvo pagaminti 3 mėginiai, pirmas – kontrolė, kai  $V_2$  fazėje yra distiliuotas vanduo, į kitų dviejų  $V_2$  fazę buvo pridėtas 1 % bei 2 % alginatas. Pridėjus šio polisacharido, daugianarės emulsijos tapo stabiliomis. Daugianarių emulsijų stabilumas po 2 dienų su Tween 80 + lecitino emulsikliais ir ( $V_2:V_1/A$ ) 6:4 santykio kitimas pateiktas 7 pav.



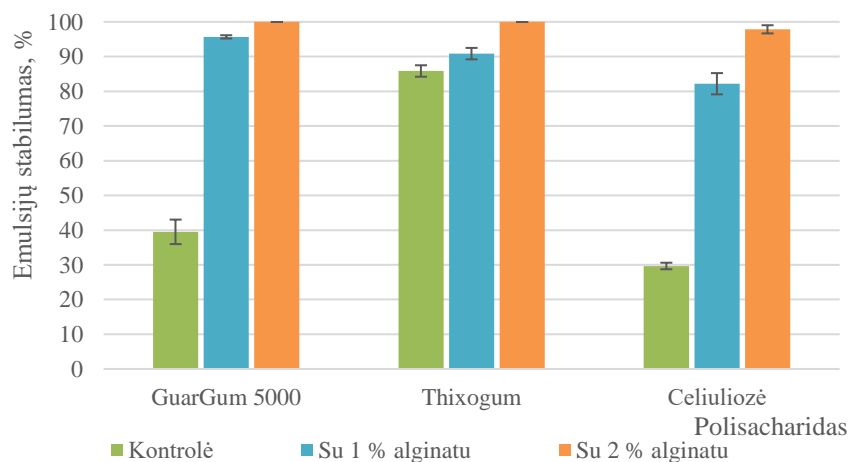
7 pav. Daugianarių emulsijų gravitacinio stabilumo rezultatai santykiu 6:4 ( $V_2:V/A$ )

Kaip matyti iš pateiktų rezultatų, daugianarių emulsijų stabilumas nepriklauso nuo emulsiklių (Tween 80 + lecitinas) koncentracijos. Tačiau pridėjus į  $V_2$  fazę alginato, daugianarės emulsijos tapo žymiai stabilesnės. Esant 5 % ir 10 % Tween 80 + lecitino emulsiklių mišinio koncentracijai ir 1 % alginatu išorinėje fazėje, po 2 dienų emulsijų fazės atsiskyrė. Tačiau padidinus alginato koncentraciją iki 2 %  $V_2$  fazėje esant tiek 5 %, tiek 10 % emulsiklių koncentracijoms, gautos stabilios daugianarės emulsijos, tai yra stabilumas siekė 100 % laikant jas kambario temperatūroje 2 paras.

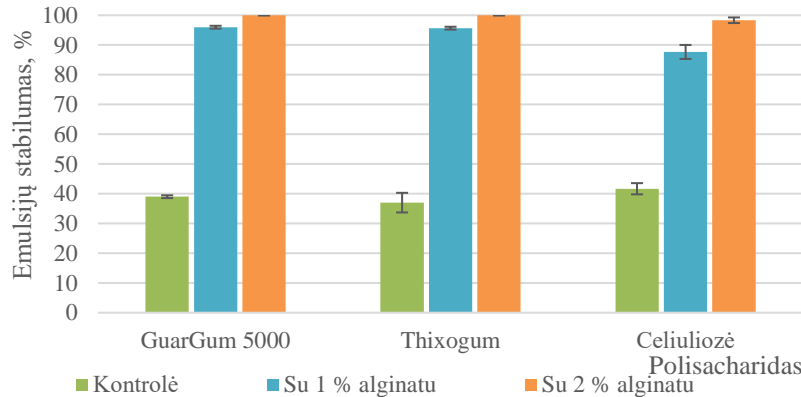
Norint dar labiau padidinti daugianarių emulsijų stabilumą, į vidinę  $V_1$  fazę buvo pridėta polisacharido. Jie paprastai naudojami mažiau nei 1 % koncentracijos. Pasirinktinai buvo naudojami trys polisacharidai po 0,5 % – GuarGum 5000, Thixogum arba celiuliozė. Naudojami polisacharidai labiau pasižymi kaip stabilizatoriai, o ne emulsikliai, todėl nedidelė jų koncentracija stabilizuoja emulsijas [11-12].

8 pav. pateikti duomenys, kai buvo naudota 5 % emulsiklių (Tween 80 + lecitinas) koncentracija ir 6:4 santykis ( $V_2:V_1/A$ ). Pagal gautus rezultatus galima teigti, kad stabiliausias emulsijas gavosi naudojant GuarGum 5000 ir Thixogum. Stabilumas padidėjo dėl nepertraukiamos vandens fazės klampumo padidėjimo, kuri sulėtino lašelių judėjimą ir jų susidūrimą bei sumažino paviršiaus įtempį [13]. Naudojant celiuliozė dvigubų emulsijų stabilumas sumažėjo lyginant emulsijas nenaudojant jokio tirštiklio. Su 1 % alginatu sumažėjo 10 %, o su 2 % alginatu 5 %. Pagal tai galima spręsti, kad celiuliozė nesuteikia stabilumo daugianarėms emulsijoms.

9 pav. pateikti analogiški tyrimų duomenys, kai buvo naudota tik 10 % emulsiklių (Tween 80 + lecitinas) koncentracija.



8 pav. Daugianarių emulsijų gravitacinio stabilumo rezultatai santykiu 6:4 ( $V_2:V_1/A$ ) ir 5 % emulsiklių (Tween 80 + lecitinas) koncentracija



9 pav. Daugianarių emulsijų gravitacinio stabilumo rezultatai santykiu 6:4 ( $V_2:V_1/A$ ) ir 10 % emulsiklių (Tween 80 + lecitinas) koncentracija

Pagal šiuos duomenis galim daryti išvadas, kad celiuliozė šių daugianarių emulsijų stabilumą taip pat mažino. Tačiau lyginant 5 % ir 10 % suplaktas daugianares emulsijas, kaip matyti iš pateiktų rezultatų, su 10 % Tween 80 + lecitino emulsiklių mišiniu ir 1 % alginatu išorinėje fazėje dvigubos emulsijos stabilesnės tiek su Guargum 5000, tiek su Thixogum. Su Guargum 5000 stabilumas padidėjo 6,7 %, o su Thixogum 16,7 %.

Atlikus daugianarių emulsijų stabilumo vertinimą matosi, kad stabilios 100 % emulsijos gavosi, tik kai yra naudojamas 2 % alginatas  $V_2$  fazėje.

### Išvados

1. Tyrimų metu nustatyta, kad stabilios A/V emulsijos susidaro naudojant 0,5 % Tween 80, 0,5 % Tween 80 + lecitiną, 2 % lecitino arba 5 % Span 80 emulsiklius esant aliejaus-vandens santykiui 6:4. Tačiau esant aliejaus-vandens santykiui 7:3 stabilios emulsijos gautos tik su 0,5 % Tween 80, 0,5 % Tween 80 + Span 80 ir 10 % Span 80 emulsikliais.
2. Ištirus V/A emulsijų stabilumą, nustatyta, kad tik su 5 ir 10 % Tween 80 + lecitino emulsikliais susidaro stabilios emulsijos esant vandens-aliejaus santykiui 6:4, o pakeitus vandens-aliejaus santykį į 7:3 stabilių emulsijų nesusidaro.
3. Ištirus daugianarių V/A/V stabilumą, nustatyta, kad stabilios daugianarės emulsijos susidaro su 2 % alginato priedu išorinėje  $V_2$  fazėje. Be to, nustatyta, kad emulsijų stabilumui įtakos turi ir polisacharidų priedas vidinėje vandens fazėje, tai yra jų stabilumas padidėjo ir susidaro 100 % stabilios emulsijos su Guargum 5000, Thixogum ( $V_1$  fazėje) ir 2 % alginatu ( $V_2$  fazėje).

### Padėka

Tyrimai finansuoti pagal priemonės Nr. 01.2.2-LMT-K-718 „Tiksliniai moksliniai tyrimai sumanios specializacijos srityje“ veiklą „Aukšto lygio tyrėjų grupių vykdomi moksliniai tyrimai“

### Literatūra

1. M. Iqbal, N. Zafar, H. Fessi, A. Elaissari. Double Emulsion solvent evaporation techniques used for drug encapsulation. International Journal of Pharmaceutics. 496, 173-190 (2015).
2. L. Lei, Q. Zhang, S. Shi, S. Zhu. High internal phase emulsion with double emulsion morphology and their templated porous polymer systems. Journal of Colloid and Interface Science. 483, 232-240 (2016).
3. N. Bhatia, S. Pandit, S. Agrawal, D. Gupta. A review on multiple emulsions. International Journal of Pharmaceutical Erudition. 3(2), 22-30 (2013).
4. C. Wollenweber, A. V. Makievski, R. Miller, R. Daniels. Adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the liquid/liquid interface and the effect on emulsion stability. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 172, 91-101 October (2000).
5. P. Eslami, L. Davarpanah, F. Vahabzadeh. Encapsulating role of  $\beta$ -cyclodextrin in formation of pickering water-in-oil-in-water ( $W_1/O/W_2$ ) double emulsions containing *Lactobacillus delbrueckii*. Food Hydrocolloids. 64, 133-148 (2017).

6. L. C. Bosmuler Zuge, C. W. Isidoro Haminiuk, G. M. Maciel, J. L. Meira Silveira, A. de Paula Scheer. Catastrophic inversion and rheological behavior in soy lecithin and Tween 80 based food emulsions. *Journal of Food Engineering*. 116(1), 72-77 May (2013).
7. S. Zhao, G. Tian, C. Zhao, C. Li, Y. Bao, C. Di Marco-Crook, Z. Tang, C. Li, D. J. McClements, H. X. Jinkai Zheng. The stability of three different citrus oil-in-water emulsions fabricated by spontaneous emulsification. *Food Chemistry*. 269, 577-587 December (2018).
8. G. Lv, F. Wang, W. Cai, X. Zhang. Characterization of the addition of lipophilic Psan to the hydrophilic Tween 80-stabilized emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 447, 8-13 April (2014).
9. J. Rocchio, J. Neilsen, K. Everett, G. D. Bothum, A solvent-free lecithin-Tween 80 system for oil dispersion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 533, 218-223 November (2017).
10. E. Ruckenstein. Microemulsions, Macroemulsions, and the Bancroft Rule. *Langmuir*. 12(26), 6351-6353 December (1996).
11. N. Neiryneck, K. Van lent, K. Dewettinck, P. Van der Meer. Influence of Ph and biopolymer ratio on sodium caseinate-guar gum interactions in aqueous solutions and in O/W emulsions. *Food Hydrocolloids*. 21, 862-869 July-August (2007).
12. K. Singh, S. Gangacharyulu, D. Vijaya, K. Bulasarab. Formation, stability and comparison of water/oil emulsion using gum arabic and guar gum and effect of aging of polymers on drag reduction percentage in water/oil flow. [Vacuum](#), 159, 247-253 January (2019).
13. X. Huang, Y. Kakuda, W. Cui. Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity. *Food Hydrocolloids*. 15, 533-542 July (2001).

# PROCESS MODELLING FOR SOLVENT TREATMENT OF WASTE PRINTED CIRCUIT BOARDS

Maksym Tatarjants<sup>1</sup>, Gintaras Denafas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Environmental Technology, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, LT-50254 Kaunas, Lithuania  
[maksym.tatarjants@ktu.edu](mailto:maksym.tatarjants@ktu.edu)

## Introduction

Development of new waste treatment approaches is of pivotal importance for both developed and developing countries worldwide. This is especially relevant in the field of Electrical and Electronic Waste (E-Waste) recycling, since it was estimated that only in 2018 ~50 million metric tons of such waste were generated whereas global recycling rates do not reach more than ~ 25-30%<sup>1,2</sup>. Special place among different types of E-Waste is held by Waste Printed Circuit Boards (WPCBs), which are an essential component of practically any electronic device. WPCBs are rich in various metals, mainly copper (~20% of the total mass), as well as non-metals, however their recycling is extremely difficult due to the complex composite structure of WPCBs and presence of toxic organic materials, such as Brominated Epoxy Resin (BER)<sup>3</sup>. The approaches, suitable for WPCB recycling are constantly researched, and a plenty of techniques has been developed over the years, e.g. hydrometallurgical metal recovery or pyrolytic treatment<sup>4</sup>. Unfortunately, these approaches suffer from multiple issues, for example from lack of ability to recover both metals and non-metals contained in WPCBs. To address this problem, a new solvent treatment approach, allowing to separate individual components of WPCB composite by dissolving the adhesive BER was developed by the authors. The presented results are heavily based on the respective articles published by authors detailing separation of various types of WPCBs<sup>5-9</sup>.

Aim of the work – to find most suitable regression methods in order to model experimentally obtained data for separation WPCBs and perform prognostic analysis of separation process.

## Investigation object and methods

A number of WPCB specimens were selected for the treatment experiments using organic solvent Dimethylformamide (DMF). Throughout the work samples are referred using the specific codes as show in the Tab. 1.

**Table 1.** Used WPCBs and sample codes

Item	PCB model	Sample code
1	Compaq DeskPro EN Socket 370 AGP Motherboard 187498-001 010630-101	Green
2	Gigabyte GA-8IG1000-G	Blue
3	845GV-MLV	Yellow
4	MSI PT880 Neo (V2.0) MS-7043 (v1.00) ATX Mainboard	Red
5	Soltek SL-75DRV5	Violet
6	Apacer 512 MB UNB PC3200 CL2.5 Non-ECC Unbuffered 184-Pin DIMM	RAM
7	Trident-TVGA9000i 3, Taiwan	VC
8	MS-6163 ATX BX13	MB

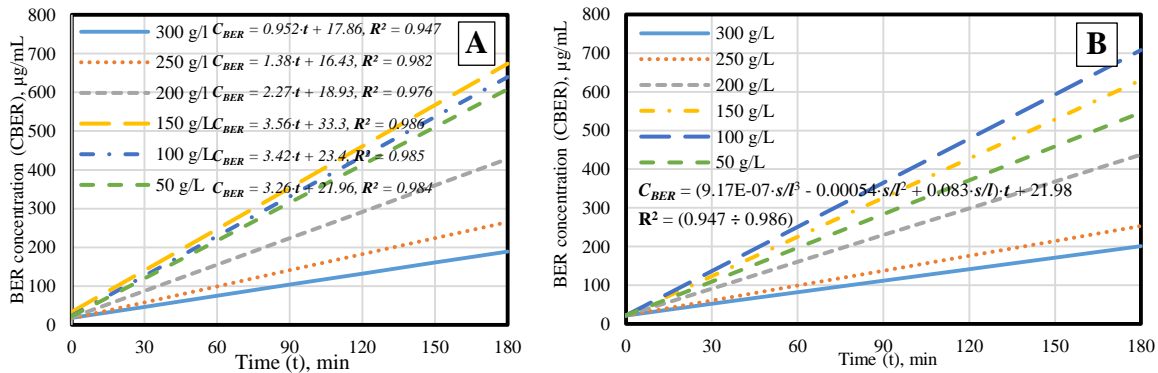
The work consisted of three main stages. First stage was concerned with initial experiments on milled specimens to understand the principles of solvent treatment; the second stage was focused on finding the optimal separation conditions using the cut specimens, and finally the third stage dealt with separation of full-size specimens of different sizes (Random Access Memory – RAM, Video Card (VC), and Motherboard (MB)) to determine the dependencies between separation time and properties of WPCBs. The results are only represented by regression models, while the original experimental data can be found in the respective articles published by authors.

Statistical methods, used throughout this work were implemented by using Microsoft Excel 2016 and include linear regressions, suitable for describing most of the reaction kinetics data. However, linear regressions were not suitable for all datasets, therefore cubic polynomial regressions, power regressions, and exponential regressions were also used. Average or arithmetic mean values were used throughout the work to generalize the data. Finally, coefficient of determination ( $R^2$ ) was used to determine the accuracy of regression models.

## Results and discussions

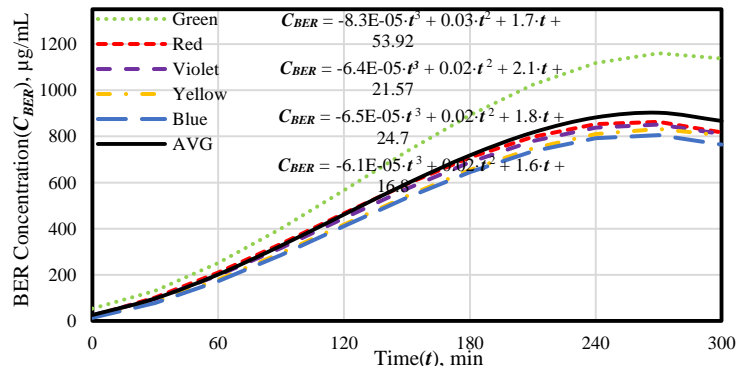
*Pulverized samples (Based on the article “Separation and purification of metal and fiberglass extracted from waste printed circuit boards using milling and dissolution techniques”<sup>5</sup>)*

To better understand the role of solid-to-liquid ratio in BER dissolution kinetics in milled samples, linear regression equations were found for each tested solid-to-liquid ratio (**Fig. 1A**). Linear regression was selected since it well corresponded to the pattern observed in experimental dataset and was able to describe the data with high coefficient of determination  $R^2$  ( $>0.94$ ). The shape of linear regression curves suggested that the maximum concentration efficiency was reached at solid-to-liquid ratio 150 g/L. This fact is even more evident if the slope coefficients of linear regressions are compared. While 150 g/L shows the highest corresponding slope coefficient, it was noted that increasing solid-to-liquid values had much more pronounced effect on the slope coefficient compared to decreasing solid-to-liquid ratio. This dependence can be well described by cubic polynomial regression with  $R^2$  coefficient 0.95.



**Fig. 1.** Modelled effect of solid to liquid ratio on Epoxy Resin concentration: A) Initial regression modelling results and B) Dependence between BER concentration ( $C_{BER}$ ), time ( $t$ ), and solid-to-liquid ratio ( $s/l$ ), calculated using the specified equation

Using a regression equation describing relation between the coefficients in Fig. 1A it was now possible to obtain a single formula, allowing to calculate BER concentration based on the time (0-180 min.) and solid-to-liquid variables (50-300 g/L) as shown in the **Fig. 1B**. Coefficient of determination was calculated using the original data for each  $s/l$  ratio. It was found to be in the range (0.947 – 0.986), meaning the found formula was fairly accurate in prediction of original data variability. Obtained dependencies were different from the results reported by Verma et al. in his work, where solid-to-liquid ratios higher than optimum resulted in overall lower concentrations of BER compared to the solid-to-liquid ratios lower than optimum. This difference was most likely caused by the fact that this work treated milled WPCBs by solvent unlike Verma et al. who focused on treatment of cut WPCB pieces. Based on the obtained data, optimum ratio of 150 g/L or 1:6 was selected. Using the experimental data, cubic polynomial regressions were also found for each sample type as shown in the **Fig. 2**.

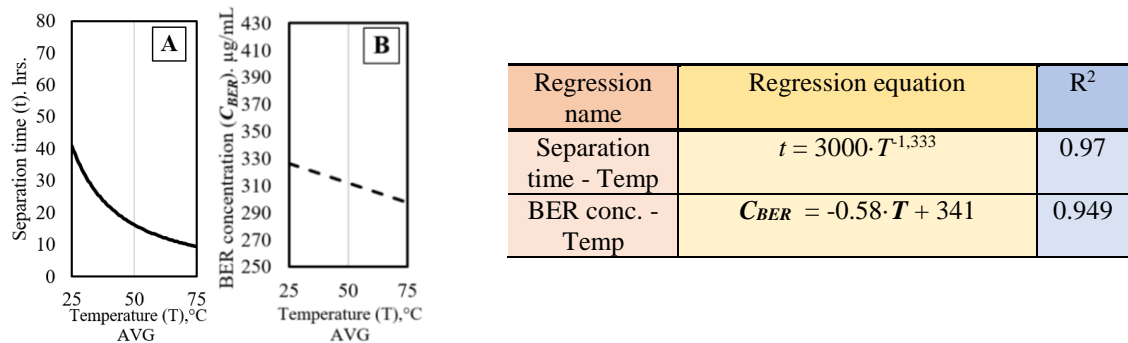


**Fig. 2.** Modelled Effect of treatment time on Epoxy Resin concentration using cubic polynomial regressions

This type of regression provided high  $R^2$  values for all the datasets with the only drawback being slightly less apparent concentration plateau. Finally, to provide an equation suitable for determining the concentration of BER regardless of sample type, a regression based on the average concentration values was performed and respective regression coefficients were defined.

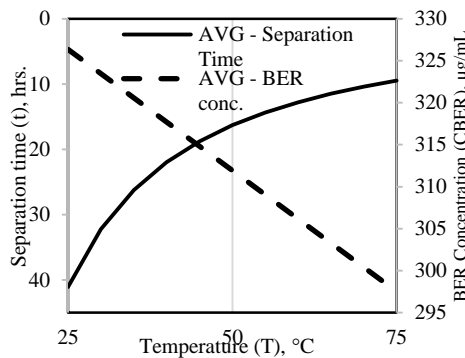
*Cut samples (based on the article “Characterization of waste printed circuit boards recycled using a dissolution approach and ultrasonic treatment at low temperatures”<sup>6</sup>)*

Firstly, separation experiments were done to find dependence between separation time and treatment temperature. Experimental data were obtained for each sample type for samples 1-5 (Tab. 1). The obtained data for each sample were analyzed individually, then the average values were determined. The experimental results clearly exhibited certain pattern, as regardless of the sample type the ratio between the separation time at 25, 50 and 75 °C remained very similar for all specimens. To better illustrate that, power regression equation was determined as shown in the **Fig. 3A**. As the similarity between all the samples became much more apparent (the main difference was slight variation in power coefficients), one final equation was determined based on the average separation time values for later use in determining the optimum separation conditions. Overall, it must be noted that prediction accuracy was rather high, reaching 0.97 for average values prediction. Similarly to the separation time, the final concentrations of BER, presented had evident correlation with treatment temperature that was observed for all samples.



**Fig. 3.** Regression modelling of the dependencies between: A) separation time ( $t$ ) and temperature ( $T$ ), B) concentration of epoxy resin ( $C_{BER}$ ) time and temperature ( $T$ )

It was found that, as shown in the **Fig. 3B**, this correlation could be expressed through linear regressions. Such prediction method was less accurate for Yellow and Red samples (as they exhibited higher BER concentration variation degree), where  $R^2$  was below 0.93, whereas for the rest of the samples it was  $>0.94$ . Moreover, in the case of long separation time, DMF (indicated by green circles) can additionally dissolve BER particles directly adhered to the lower or upper layers of fiberglass (indicated by blue circle), while the short separation time only allows DMF to split the layers by dissolving BER in the middle of the layers (indicated by yellow circles), leaving more BER adhered to the fiberglass<sup>10</sup>.

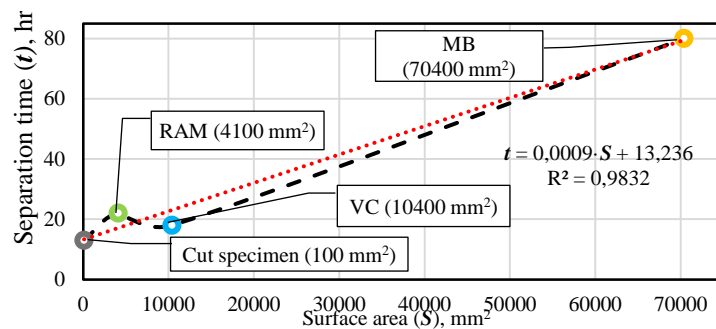


**Fig. 4.** Relation between average separation time and final BER concentration in respect to the treatment temperature

During the separation, two main factors were considered in order to indicate the optimum conditions: separation time and final BER concentration. While it was preferable to shorten the separation time as much as possible, it was also noted that short separation time resulted in lower final concentrations of extracted BER. To establish a balance between these two parameters, two models for separation time and BER concentrations, that were described in the **Fig. 3A.** and **3B.**, were compared as shown in the **Fig. 4.** The resulting data suggested that, compared to treatment at 25 and 75 °C, 50 °C could offer a balance between separation time and BER extraction.

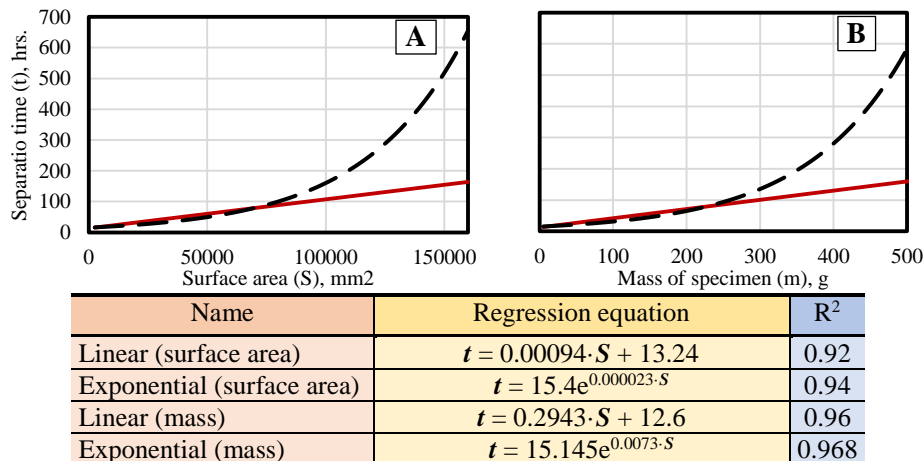
*Full-size WPCB separation (based on the articles “Recycling of bare waste printed circuit boards as received using an organic solvent technique at a low temperature” and “Recovery of gold, other metallic and non-metallic components of full-size waste random access memory”<sup>7,9)</sup>*

Since optimum conditions were found as solid-to-liquid ratio 3:10 (wt./v.), and temperature 50 °C, a decision was made to conduct experiments using these conditions on three most common types of WPCBs (Random Access Memory – RAM, Video Card – VC, and Motherboard – MB) in order to study the process efficiency and applicability for large specimens. This chapter focuses on analysis of separation process and materials, recovered from three types of WPCBs. As a result of solvent treatment at optimum conditions, all three WPCB types were separated after 22 hrs. for RAM, 18 hrs. for VC, and 80 hrs. for MB. To explain such significant difference in separation time, we need to investigate dependencies between separation time, mass, surface area, and structure of the specimens. Naturally, separation time is greatly affected by all these parameters. For example, larger surface area greatly increases the distance solvent has to penetrate inside the sample to reach its center. **Figure 5.** shows the correlation between sample surface area and separation time.



**Fig. 5.** Correlation between surface area and separation time for cut specimens, Random Access Memory (RAM), Video Card (VC), and Motherboard (MB)

As can be seen, nearly linear dependence of separation time on surface area was observed for cut specimens, Video Card, and Motherboard. Firstly, increasing the surface area of the sample by ~100 times (cut specimens to VC) resulted in increase of separation time only by ~40%. However, when surface area was increased again by ~7 times (VC to MB), separation time grew already by 450 %.



**Fig. 6.** Regression models for determining the separation time of WPCB specimen ( $t$ ) under the developed treatment based on: A) sample surface area ( $S$ ), B) sample mass ( $m$ )

This shows us that separation of WPCBs by solvent is much more efficient for treatment of smaller sized specimens while treating samples with size beyond 100,000 mm<sup>2</sup> may not be feasible as estimated separation time will exceed 100 hours, thus size reduction operation may be needed. The next important point that needs to be addressed is separation time of RAM. According to the general trend, it should have been ~15-16 hrs., whereas in the real case separation time was 22 hrs., bigger than the time needed for larger-sized VC. There are several possible reasons for such deviation in separation time – difference between chemical composition of epoxy resin in RAM and other specimens, difference in masses of specimens, and difference in internal structure of samples. Based on the obtained data, four prediction models, suitable for determining the separation time of solvent-treated WPCB, were created. As shown in the Fig. 6., the models use linear and exponential regressions to predict the desired parameters. The models were selected according to the two separation scenarios: more and less optimistic. More optimistic scenario suggests that the separation time linearly increases by increasing the surface area or mass of specimens and relies on the experimental data, which demonstrated mostly linear dependence between these parameters in the measured range. Such linear pattern was observed by other researchers and is not uncommon for various dissolution processes<sup>11</sup>. However, only linear model cannot be relied on, therefore less optimistic variant of separation process, where the dependence of separation time on surface area and mass is exponential, was created. For example, Zhu et al. reported drastic increase in the separation time from 90 to 480 min. by doubling the sample size from 100 mm<sup>2</sup> to 200 mm<sup>2</sup><sup>12</sup>. Although the used solvent was different, the fact that non-linear dependence may take place needed to be accounted for. It is worth mentioning that both models (linear and exponential) describe the experimental data well with exponential dependence being slightly more accurate. Since exponential scenario is highly likely, it can be seen that with sample surface area >100,000 mm<sup>2</sup> separation time may progressively increase, consuming more and more resources for treatment as the deviation from linear scenario will continue to increase. Thus the suggestion would be to avoid treatment of such large specimens as separation may take 160 hrs. and more.

## Conclusions

1. All the important characteristics of WPCB separation process using organic solvent Dimethylformamide were described by respective regression models. It was found that epoxy resin dissolution kinetics could be described by using linear regression models with R<sup>2</sup> 0.95-0.98. At the same time, dependence between separation time and temperature was described by power regression with R<sup>2</sup> 0.97. Finally, based on the dependence between sample surface area/mass and separation time, prediction models were created for two scenarios: linear and exponential; prediction accuracy was 0.92-0.96 for linear and 0.94-0.968 for exponential.

2. Based on the modelling results, it can be concluded that separation of WPCBs with surface area larger than 100,000 mm<sup>2</sup> may not be efficient due to the high probability of the exponential increase of separation time that would reach >160 hrs.

## References

1. Statista. Outlook on e-waste generation globally 2018. *Statista* (2016).
2. Balde, C. P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R. & Stegmann, P. *The global e-waste monitor 2017. United Nations University* (2017). doi:10.1016/j.proci.2014.05.148
3. Silvas, F. P. C. *et al.* Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching. *Waste Manag.* (2015). doi:10.1016/j.wasman.2015.08.030
4. Ning, C., Lin, C. S. K., Hui, D. C. W. & McKay, G. Waste Printed Circuit Board (PCB) Recycling Techniques. *Topics in Current Chemistry* **375**, (2017).
5. Tatariants, M., Yousef, S., Denafas, G. & Bendikiene, R. Separation and purification of metal and fiberglass extracted from waste printed circuit boards using milling and dissolution techniques. *Environ. Prog. Sustain. Energy* (2018). doi:10.1002/ep.12899
6. Tatariants, M., Yousef, S., Sidaraviciute, R., Denafas, G. & Bendikiene, R. Characterization of waste printed circuit boards recycled using a dissolution approach and ultrasonic treatment at low temperatures. *RSC Adv.* **7**, 37729–37738 (2017).
7. Yousef, S., Tatariants, M., Tichonovas, M., Bendikiene, R. & Denafas, G. Recycling of bare waste printed circuit boards as received using an organic solvent technique at a low temperature. *J. Clean. Prod.* **187**, 780–788 (2018).
8. Bidini, G. *et al.* Recovery of precious metals from scrap printed circuit boards through pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **111**, 140–147 (2015).
9. Tatariants, M., Yousef, S., Denafas, G., Tichonovas, M. & Bendikiene, R. Recovery of gold, other metallic and non-metallic components of full-size waste random access memory. *J. Clean. Prod.* **172**, 2811–2823 (2018).
10. Verma, H. R., Singh, K. K. & Mankhand, T. R. Liberation of metal clads of waste printed circuit boards by removal of

- halogenated epoxy resin substrate using dimethylacetamide. *Waste Manag.* **60**, 652–659 (2017).
11. Verma, H. R., Singh, K. K. & Mankhand, T. R. Dissolution and separation of brominated epoxy resin of waste printed circuit boards by using di-methyl formamide. *J. Clean. Prod.* **139**, 586–596 (2016).
  12. Zhu, P., Chen, Y., Wang, L. Y., Zhou, M. & Zhou, J. The separation of waste printed circuit board by dissolving bromine epoxy resin using organic solvent. *Waste Manag.* **33**, 484–488 (2013).

# COMPARATIVE STUDY ON HARDNESS OF STRUCTURAL STEELS BY HARDENING WITH NITROGEN AND CARBON TO ENHANCE CORROSION INHIBITION PROPERTIES

Ghanshyam Thekkemadhathil Premnath, Lina Glinskiene  
Supervisors: Jochen Uebe, Valdas Kvedaras

Klaipėda University, Herkaus Manto g. 84, LT-92294, Klaipėda  
[reachghanshyam@gmail.com](mailto:reachghanshyam@gmail.com)

## Introduction

In Lithuania, the company ORLEN Lietuva is an important oil refinery that provides the nation with valuable raw materials and income. It has a fundamental interest in long and economic use of their facilities. As demand for oil increases, corrosion problems are increasing, for both new and existing refineries. Corrosion is inevitable in the refining industry due to difficult working conditions such as high pressure, high pressure, multi-phase flow, pH and ion concentration [1].

The plants are most often made of structural steel in the oil and gas industry due to its availability and low costs. However, low-alloyed steel in particular is very susceptible to corrosion [2].

By changing the surface properties of machine parts, it is possible to significantly increase their durability and lifespan. One of the ways to obtain highly complex physical and mechanical surface properties of metallic materials such as hardness, wear resistance, contact fatigue and others is chemical heat treatment [3, 4]. The most commonly used method is nitriding.

Carburizing is the addition of carbon to the surface of low-carbon steels at temperatures (generally between 850 and 980 ° C) at which austenite, with its high solubility for carbon, is the stable crystal structure. Of the various diffusion methods, gas carburization is the most widely used, followed by gas nitriding and carbonitriding. Case hardness of carburized steels is primarily a function of carbon content [4]

Both nitriding and carburizing lead to increased corrosion resistance at stainless steel (more positive corrosion potential and decreased resolution currents). [5, 6] No sufficiently publications [7] have been found to suggest this for unalloyed steels.

## Subject of the presentation: Curing

The aim of this work is to compare the corrosion rate of structural steel (S235 and/or another mild steel) by surface hardening such as nitriding, carburizing, carbonitriding and silicidizing in various corrosive media. The corrosive media were obtained from Orlen Lietuva and contain different contents of sulfide and chloride salts of ammonia or sodium.

## Pre-treatment of untreated steel samples

Samples (structural steel S235) were annealed before corrosion tests to allow the possible influence of temperature control in hardening on the microstructure of the remaining samples for the untreated steel samples.

For this purpose, they were heated in a muffle furnace L5/11/B 180 (Nabertherm GmbH) at 850 ° C for 2 hours and then cooled at room temperature.

The surfaces of these steel specimens were polished with different grades (P120, P180, P240, P800, P1000, P1200) of emery papers, followed by rinsing with distilled water and then acetone for degreasing. After the treatment, the coupons showed a uniform surface, grease and oxide free, thus highly susceptible to corrosion. The prepared samples were immediately stored in a vacuum desiccator prior to use at room temperature for at last 24 h (drying agent: silica gel).

### **Nitridation**

A sufficient salt mixture was filled into a steel tub and placed in the oven (L5/11/B180 Nabertherm) and heated to 550°C. After the mixture has melted, the steel samples are dipped into the bath for 4 hours at this saturation temperature (550 ° C). After that, you let the bath cool to room temperature and release the samples from adhering salt. After cooling, the samples were polished as described above and stored in the desiccator.

### **Carburizing**

The samples were layered in a sufficient amount of powdered charcoal in a sealable steel tub. The steel tub was heated in a thermal oven (L5/11/B180 Nabertherm) at 900 ° C for 2 hours. The samples were then cooled to 850°C and kept at this temperature for another 2 hours. Then the samples were taken and scared off in a water bath.

After cooling, the samples were polished as described above and stored in the desiccator.

**Method of testing hardness:** The hardness of the steel samples was determined using the Vickers 430SVA (Wolpert Wilson).

### **Results:**

Samples	Hardness value
Sample 1	142
Sample 2	356
Sample 3	403
Sample 4	128
Sample 5	175
Sample 6	132
Sample 7	127
Sample 8	134
Sample 9	132
Sample 10	181
Sample 11	128
Sample 12	119
Sample 13	123
Sample 14	123

## **Outlook: Corrosion inhibition**

### **Immersion solutions:**

1. Technical condensate of ORLEN Lietuva.
2. Salt water of ORLEN Lietuva.
3. Sulfur containing mixture of 1., 2. and a third solution of ORLEN Lietuva
4. Pure ammonium hydrogensulfide solution with (different concentrations in water (same pH as 1. Technical condensate).
5. Pure sodium chloride solution with different concentrations in water (same pH as 2. Salt water).

### **Treatment of sample:**

1. Normalizing of steel which will not be hardened
2. Nitriding in molten salt bath (NaNO<sub>3</sub> and KNO<sub>3</sub>, 50:50, w:w)
3. Carburizing in powdered charcoal
4. Carburnitriding according [8]
5. Siliconizing according [9]

### **Inhibitors:**

1. CHIMEC1839 (alkyl-imidazolium derivate in aromatic solvent)
2. Fat acid (and its) alkali salt

### **Further Methods:**

1. Optical emission spectroscopy
2. Hardness measurement by Vickers
3. Corrosion rate by electrochemical device (MS1500L of Metal Samples Company)
4. Contact angle determining

### **Conclusion:**

The 14 structural steel samples were annealed and then treated by Nitridation and Carburization. The hardness values measured by Vicker's hardness using the Volpert Wilson 430 SVA hardness testing machine and logged. The steel samples will next be subjected to immersion in the technical solutions obtained from ORLEN Lietuva and then further investigated upon with the effects of various inhibitors.

## Reference

- [1] S.-H. Yoo, Y.-W. Kim, K. Chung, S.-Y. Baik, J.-S. Kim, *Cor. Sci.* 59, (2012), 42, Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil
- [2] *Eng. Failure Anal.*, 40, (2014), 75, Assessment of localized corrosion in carbon steel tube-grade AISI 1045 used in output oil–gas separator vessel of desalination unit in oil refinery industry
- [3] V. F. Terent'ev, M. S. Michugina, A. G. Kolmakov, V. Kvedaras, V. Ciuplys, A. Ciuplys, J. Vilys, *Mechanika*, 2, (2007), 12, The effect of nitriding on fatigue strength of structural alloys
- [4] M. J. Schneider, M. S. Chatterjee, *ASM Handbook 4A*, (2013), 389, Introduction to surface hardening of steels
- [5] S. P. Mani, N. Rajendran, *Energy*, 133, (2017), 1050, Corrosion and interfacial contact resistance behavior of electrochemically nitrided 316L SS bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells
- [6] F. Cajner, S. Kovacic, H. Rafael, A. Vingrincic, S. Simunovic, B. Grzeta, *Mat. wiss. u. Werkstofftech.*, 46, (2015), 69, Influence of nitriding on corrosion resistance of martensitic X17CrNi16-2 stainless steel; S.-H. Yeh, L.-H. Chiu, H. Chang, *Eng.*, 3, (2011), 942, Effects of Gas Nitriding on the Mechanical and Corrosion Properties of SACM 645 Steel
- [7] J. V. Scalera, Report, USA, I 28.23:8894, (1993), 17, Corrosion Resistance of Nitrided low alloy steels
- [8] <https://patents.google.com/patent/DE102006026883B3/en> ; retrieved on 2019-03-07
- [9] M. Othmann, F. M. Y. Yusnenti, I. MohdYusri, *Procedia CIRP* 26, (2015), 554, Siliconizing Process of Mild Steel Substrate by Using Tronoh Silica Sand - An Experimental Investigation

# BIODEGALŲ GAMYBA PANAUDOJANT MAKRODUMBLIUS

Giedrius Šilas, Artūras Torkelis, prof. Audronė Žukauskaitė

Klaipėdos Universitetas. Jūros Technologijų ir gamtos mokslų fakultetas. Inžinerijos katedra. Bijūnų g. 17, LT-91225 Klaipėda, arturas.torkelis@ku.lt, audrone.zukauskaite@ku.lt

## Įvadas

ES reikalavimai diegti ir plėtoti atsinaujinančių išteklių energijos naudojimą, griežtėjantys aplinkosauginiai reikalavimai, susiję su šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijų bei atliekų mažinimu, verčia kuo plačiau panaudoti vietinius atsinaujinančius energijos išteklius, tame tarpe ir biomasę.

Biodegalai yra iš biomasės gaminamas kuras transportui.

Šiuo metu didžioji biodegalų dalis (populiariausi degalai pasaulyje – bioetanolis) vis dar yra pagaminama iš maistinių kultūrų – javų, runkelių, kukurūzų, tačiau yra būtinas šių produktų kaip biomasės naudojimo mažinimas, dėl jų tinkamumo maistui. Vis didesnį potencialą šiomis dienomis įgauna „trečiosios kartos“ biokuras, kurio gamybai gali būti panaudojama viena iš biomasės alternatyvų – dumbliai. Tai pigi, atsinaujinanti bei lengvai auginama žaliava, kuri gali būti išgaunama Baltijos jūroje. [1]

Biomasė į biokurą gali būti konvertuojama skirtingais būdais – terminiais, biologiniais bei fizikiniais. Šiame darbe buvo atliekama termocheminė biomasės konversija – makrodumplių *Cladophora*, surinktų Baltijos jūros pakrantėje, bei HDPE (*angl. high density polyethylene* – didelio tankio polietilenas) plastiko pirolizės [2]. Šiuo metu didžioji dalis iš dumplių pagaminamo kuro, kaip žaliavą naudoja mikrodumbliai, tačiau šiame darbe buvo pasirinkti mažiau išanalizuoti bei aprašyti makrodumbliai dėl jų gausumo, taip pat jų surinkimui iš vandens telkinių naudojamos paprastos technologijos. HDPE plastikas, kaip atliekinis plastikas, buvo pasirinktas dėl šios atliekos susidarantių ypač didelių kiekių (*plg.* per pastarąjį 50 metų metinės plastiko gamybos apimtys (neišskiriant konkrečios plastiko rūšies) pasaulyje padidėjo apie 240 mln. tonų). Tyrimų tikslas buvo išanalizuoti galimybę pagaminti skystus degalus naudojant makrodumplių ir HDPE atliekų mišinį.

## Tyrimo objektas ir metodika

HDPE plastikas buvo pasirinktas todėl, jog yra gausiai susidaranti atlieka bei geras anglies šaltinis, t.y. sudarytas tik iš anglies bei vandenilio ( $(C_2H_4)_n$ ). Pirolizės proceso metu biomasė kaitinama bedeguonėje aplinkoje bei aukštoje temperatūroje. Šio proceso metu gaunami trys produktai – skysta frakcija (pirolizės biodegalai), dujos bei kieta frakcija – anglis.

Makrodumbliai buvo pirolizuojami atskirai bei maišomi su HDPE plastikumu santykiu 1:1. Maišytos žaliavos gavimui buvo naudojami HDPE plastiko brokuoti kamšteliai. Buvo naudojamos smulkintos HDPE atliekos. Dumbliai buvo surinkti Melnragės paplūdimyje ir išdžiovinti.

Pirolizuojant grynus makrodumbliai (esant 300°C, 350°C, 400°C) į pirolizės reaktorių (naudotas vienkartinės įkrovos tipo reaktorius) buvo dedama 500g. medžiagos, pirolizuojant dumbliai bei plastiką kartu – atitinkamai išlaikant nustatytą santykį po 250g. žaliavos. Buvo atliekama lėta pirolizė [3]

Atlikus pirolizę skysta frakcija ir kieto likučio dalis buvo pamatuojama ir pasverama, o dujinio produkto išeiga buvo apskaičiuojama. Pirolizės proceso metu gautam skystajam produktui buvo tiriama:

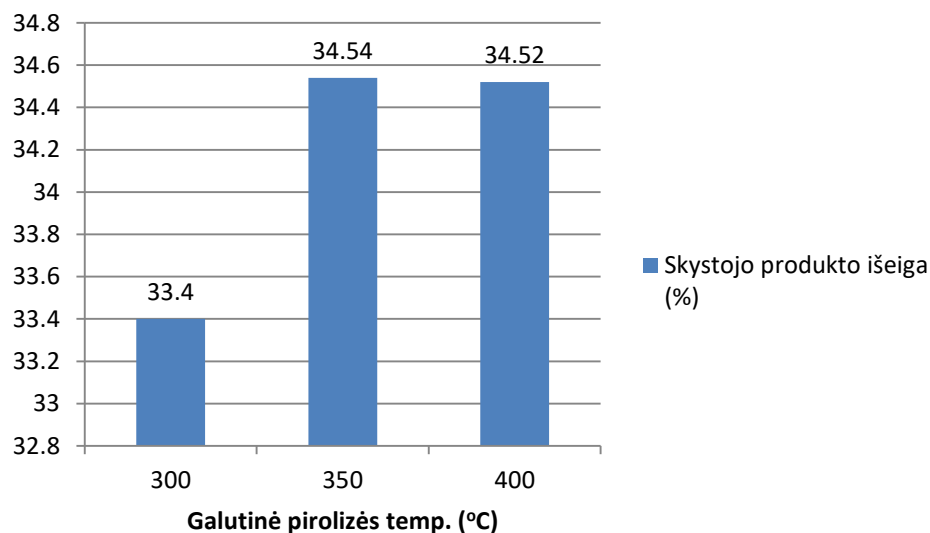
- klampis (pagal LST EN ISO 3104+AC:2000 bei ASTM D7042 standartus),

- tankis (pagal ISO 787-10:1993 bei LST EN ISO 12185 standartus),
- elementinė sudėtis (pagal techninę prietaiso CHNSO analizatoriaus Elementar vario MACRO dokumentaciją),
- šiluminė vertė (pagal LST EN 14918:2010 standartą),
- peleningumas (pagal LST EN 14775 standartą),
- vandens kiekis (pagal ASTM D95 standartą).
- **Rezultatai ir jų aptarimas**

Pirolizės procesas buvo vykdomas dviem etapais: pirmuoju etapu buvo atliekama grynų makrodumplių pirolizė, sekančio etapo metu – makrodumplių bei atliekinio HDPE plastiko mišinio (santykiu 1:1) pirolizė. Abu pirolizės etapai buvo vykdomi esant toms pačioms trimis temperatūroms – atitinkamai 300, 350, 400°C.

Pirmuoju etapu atlikus grynų makrodumplių pirolizę buvo įvertintas vidutinis temperatūros kėlimo greitis esant skirtingoms galutinėms pirolizės temperatūroms (300°C, 350°C, 400°C): 1,83°C/min, 1,92°C/min, 2,08°C/min atitinkamai.

Grynų makrodumplių pirolizės proceso atveju gautos skystojo produkto išeigos esant skirtingoms galutinėms pirolizės temperatūroms – 1 pav.



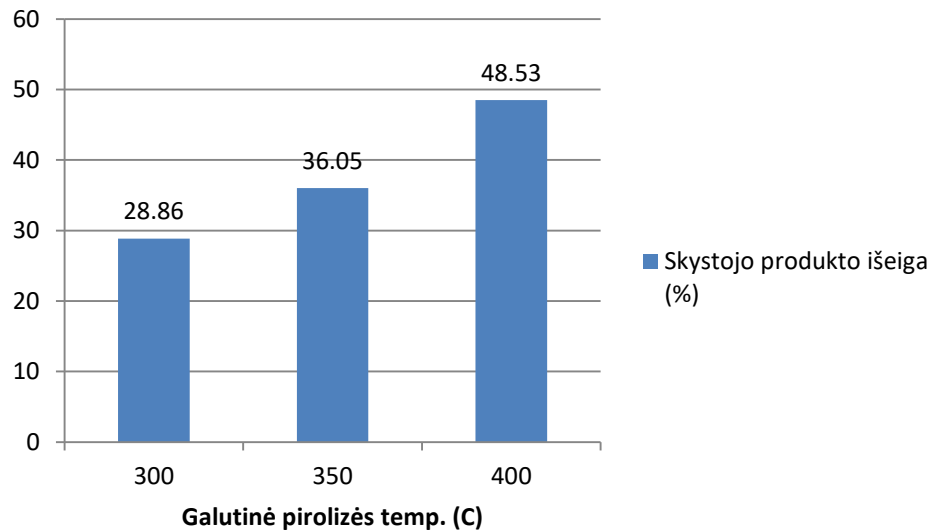
**1 pav.** Skystojo produkto išeigos (%) po grynų makrodumplių pirolizės

Iš pirmojo paveikslo galima matyti, jog didžiausia skystojo produkto išeiga, pirolizuojant grynus makrodumplius, pasiekta esant 350°C temperatūrai (34,54%), mažiausia išeiga gauta esant 300°C. temperatūrai. Taip gali būti todėl, jog keliant temperatūrą pradeda vykti antrinės pirolizės reakcijos, kurių metu yra suskaidoma dalis susidariusių garų.

Apibendrinant pirmojo pirolizės etapo rezultatus galima matyti, jog skystojo produkto išeiga iš tiesų yra maža. Toliau atliekamas antrasis etapas – makrodumplių bei HDPE plastiko mšinio (santykiu 1:1) pirolizė.

Antruoju etapu atlikus makrodumblių bei plastiko mišinio pirolizę buvo įvertintas vidutinis temperatūros kėlimo greitis esant skirtingoms galutinėms pirolizės temperatūroms (300°C, 350°C, 400°C): 2,83°C/min, 3,04°C/min, 2,55°C/min atitinkamai.

Makrodumblių bei HDPE plastiko mišinio pirolizės skystojo produkto išėigos pateiktos 2 pav.



**2 pav.** Skystojo produkto išėiga (%) po dumblių bei plastiko mišinio (1:1) pirolizės

Iš antrojo paveikslo galima matyti, jog esant aukštesnėms temperatūroms (350 ir 400°C) dumblių bei plastiko mišinio pirolizės atveju skystojo produkto išėiga padidėjo – 4,19 bei 27,87% atitinkamai.

Skystojo produkto, esant 400°C galutinės pirolizės proceso temperatūrai, susidarė daugiau nei prie kitų temperatūrų, nes esant aukštesnei pirolizės proceso temperatūrai, priešingai nei su makrodumbliais, HDPE plastikas yra linkęs labiau konvertuotis į garus bei dujas. Dėl šios priežasties, labiau keliant temperatūrą, plastiko pirolizės metu susidaro daugiau dujinių junginių, kuriuos vėliau sukondensavus yra gaunamas reikiamas skystasis produktas.

Papildomai buvo išmatuoti HDPE plastiko bei makrodumblių mišinio pirolizės dujinio produkto bei kietojo likučio kiekiai, gauti rezultatai pateikti 1 lentelėje.

**1 lentelė.** HDPE plastiko bei makrodumblių mišinio pirolizės skystosios bei kietosios fazių išėigos

Temperatūra	Kieta fazė	Dujinė fazė
300 °C	59,17 %	11,97 %
350 °C	36,46 %	27,49 %
400 °C	23,63 %	27,84 %

Matome, jog pirolizuojant plastiko bei dumblių mišinį, esant skirtingoms galutinėms pirolizės temperatūroms, daugiausiai susidaro kietojo likučio, kuris šiame darbe, kaip šalutinis produktas, plačiau tiriamas nebuvo, tačiau gali būti panaudojamas aktyvintosios anglies gamybai [4].

Kuman and Singh, 2011 savo publikacijoje teigia, jog pirolizuojant maišytą dumblių bei plastiko žaliavą prie žemesnių temperatūrų pirolizės procese daugiau susikonvertuoja makrodumblių dalis esanti mišinyje. Aukštesnėse

pirolizės proceso temperatūrose atliekinis HDPE plastikas beveik pilnai susikonvertuoja į garus ir dujas, o tai atitinkamai lemia didesnę skystojo produkto išėigą.

Apibendrinant atliktus pirmąjį bei antrąjį pirolizės etapus galime pastebėti, jog mūsų atveju pirolizuojant tik grynus makrodumblius skystojo produkto išsiskyrė daugiau esant 350°C temperatūrai, pirolizuojant dumblių bei plastiko mišinį – esant 400°C temperatūrai.

Visų toliau pateiktų rodiklių rezultatai buvo nustatyti vadovaujantis metodinėje dalyje nurodytų standartų pateikiamomis procedūromis. Visi gauti rezultatai pateikti 2, 3 lentelėse.

**2 lentelė.** Angliavandenilių mišinio (pirolizuojant grynus makrodumblius) kokybiniai rodikliai

Rodiklis	Temperatūra (°C)			Pirolizuojamoji medžiaga
	300	350	400	
Tankis, g/cm <sup>3</sup>	1,004	0,992	0,994	Makrodumbliai
Klampus, mm <sup>2</sup> /s	0,834	0,984	0,997	Makrodumbliai
Peleningumas, %	5,04	6,13	10,21	Makrodumbliai
Aukštutinė šiluminė vertė, MJ/kg	10,0	23,5	15,0	Makrodumbliai
Elementinė sudėtis, %	N - 0,524 C - 6,084 H - 12,39 S - 0,26 O - 75,691	N - 1,603 C - 35,82 H - 12,62 S - 1,050 O - 42,771	N - 1,388 C - 14,84 H - 13,18 S - 0,512 O - 59,871	Makrodumbliai

**Tankis.** Gauti rezultatai parodo, jog gryną makrodumblių pirolizės atveju tankis yra šiek tiek mažesnis, lyginant su gryną makrodumblių pirolize. Pirmuoju etapu gauto skystojo produkto tankis yra beveik lygus 1g/cm<sup>3</sup> ir artimas vandens tankiui.

**3 lentelė.** Angliavandenilių mišinio (pirolizuojant makrodumblius+HDPE plastiką) kokybiniai rodikliai

Rodiklis	Temperatūra (°C)			Pirolizuojamoji medžiaga
	300	350	400	
Tankis, g/cm <sup>3</sup>	0,784	0,781	0,848	Md+HDPE
Klampus, mm <sup>2</sup> /s	2,158	1,932	2,246	Md+HDPE
Peleningumas, %	1,35	1,52	2,84	Md+HDPE
Aukštutinė šiluminė vertė, MJ/kg	10,0	34,0	29,5	Md+HDPE
Elementinė sudėtis, %	N - 1,131 C - 8,031 H - 13,09 S - 0,346 O - 76,949	N - 1,193 C - 44,33 H - 16,73 S - 0,494 O - 36,743	N - 1,09 C - 40,11 H - 15,6 S - 0,372 O - 41,878	Md+HDPE

Antrojo etapo skystojo produkto tankis artimas žaliavinės naftos tankiui (0,73-0,94g/cm<sup>3</sup>).

**Klampus.** Matavimai atlikti prie 40°C. Rezultatai parodo, jog dumblių bei plastiko mišinio klampus yra didesnis (~2,25 karto) nei tik gryną dumblių, esant skirtingoms pirolizės pabaigos temperatūroms, kadangi pirolizuojant tik grynus makrodumblius, skystame produkte susidarė didelis vandens kiekis [5].

**Vandens kiekis.** Vandens kiekis palyginamas išvedant vidurkį, t.y. neatsižvelgiant į pirolizės pabaigos temperatūras, tačiau rezultatų skirtumas matomas – gryną makrodumblių pirolizės atveju vandens kiekis – 24%,

makrodumblių ir HDPE plastiko pirolizės atveju ~ 20,4%. Pagal gautus rezultatus matome, jog didesnis vandens kiekis susidaro pirolizuojant grynus makrodumblis, mažesnis vandens kiekis susidaro pirolizuojant makrodumblių ir plastiko mišinį. Taip gali nutikti dėl to, jog pirolizuojant maišytą žaliavą dumblių kiekis joje yra mažesnis, nei pirolizuojant grynus dumblis, taip pat pirolizuojant maišytą žaliavą, pirolizuojamasis HDPE plastikas vandens neišskiria [6].

**Elementinė sudėtis.** Iš rezultatų matome, jog grynų makrodumblių pirolizės proceso metu susidariusiame skystajame produkte, nepriklausomai nuo temperatūros, daugiausia yra deguonies. Sieros ir azoto kiekiai yra nežymūs. Priešingai nei pirolizuojant grynus makrodumblis, maišytų medžiagų pirolizės atveju (esant 400°C temp.) daugiau susidarė anglies – 40,11% (21% daugiau). Deguonies maišytos medžiagos pirolizės atveju susidarė beveik 10 % mažiau, lyginant su grynų makrodumblių pirolize. Sieros ir azoto kiekiai taip pat yra nežymūs, vandenilio kiekis tai pat didesnis buvo gautas antrojo etapo pirolizės atveju ~ 2,4 %.

Didžiausias anglies kiekis antrojo etapo pirolizės metu buvo gautas esant 350°C temperatūrai – 44,33%. Lyginant šiame darbe gautus anglies kiekius pirolizės kure su Vispute ir Wissmiller (2009, 2011) publikuotais duomenimis, nustatyta, jog pirolizės kure anglies kiekis yra apie 2 kartus mažesnis, lyginant su šviesiųjų naftos frakcijų kuru.

**Peleningumas.** Atlikus gautų angliavandenilių mišinių peleningumo tyrimus matome, jog didžiausias pelenų kiekis skystajame produkte nustatytas grynų dumblių pirolizės atveju ( ~3,5 karto didesnis nei maišyto mišinio pirolizės atveju).

**Aukštutinė šiluminė vertė.** Pagal gautus rezultatus matome, jog antrojo etapo pirolizės metu gauto biokuro šiluminė vertė yra 1,5 karto didesnė nei grynų makrodumblių pirolizės metu gauto skystojo produkto aukštutinė šiluminė vertė. Galima teigti, jog maišytos žaliavos angliavandenilių mišinių aukštutinė šiluminė vertė yra didesnė nei grynų dumblių, kadangi juose yra mažesnis kiekis deguonies, vandens bei pelenų.

## Išvados

1. Skystojo produkto – angliavandenilių mišinio išėiga pirolizuojant grynus makrodumblis buvo didesnė esant žemesnėms temperatūroms. Pirolizuojant makrodumblių bei plastiko mišinius, skystojo produkto išėiga didesnė buvo esant aukštesnėms temperatūroms (šio darbo atveju – 400°C).

2. Atlikus gautų angliavandenilių mišinių savybių tyrimus buvo nustatyta, jog geresnėmis savybėmis pasižymėjo makrodumblių bei HDPE plastiko mišinio pirolizės metu gautas skystasis produktas: jis pasižymėjo mažesniu tankiu, turėjo mažesnę vandens kiekį, didesnę šilumingumą (10,5 MJ/kg daugiau), mažesnę pelenų kiekį (~3,5% mažiau), geresnę elementinę sudėtį (didesnę C atomų (44,33%) bei mažesnę O atomų (36,743%) procentinius kiekius, nežymiai daugiau buvo nustatyta H (3,55% daugiau) atomų), tačiau turėjo didesnę klampį nei grynų makrodumblių pirolizės atveju.

3. Atlikus grynų dumblių bei makrodumblių ir HDPE plastiko mišinio pirolizes bei ištyrus jų kokybinius parametrus nustatyta, jog pirolizės metu gautas skystasis produktas nėra tinkamas naudoti kaip gryni biodegalai, tačiau gali būti panaudotas kaip tarpinis produktas biodegalų gamyboje.

## Literatūra

[1] Biodegalai. Lietuvos energetikos institutas – ES bioenergetikos skatinimo projekto leidinys.

[2] Bilgili, F.; Ozturk, I. 2015. *Biomass energy and economic growth nexus in G7 countries: evidence from dynamic panel data*. Renewable and sustainable energy reviews.

[3] Mourant, A., 2013. *Rocky road ahead for fast pyrolysis*. Renewable energy focus. ; Xiujuan, G.; Shurong, W.; Qi, W.; Zuogang, G.; Zhongyang, L., 2011. *Properties of bio-oil from fast pyrolysis of rice husk*. Biotechnology and bioengineering.

[4] Bernardo G., 2015 *Production of activated carbon from fast pyrolysis biochar and the detoxification of pyrolytic sugars for ethanol fermentation*, Iowa State University

[5] Kanyaphorn, C.; Tanongkiat, K., 2015. *Characterizations of Bio-oil and Bio-char products from algae with slow and fast pyrolysis*. International journal of environment and bioenergy.

[6] Chiang Mai University [internet], 2012. *Slow pyrolysis of algae*. Prieiga internete: [www.archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2011/enen31211kc\\_ch3.pdf](http://www.archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2011/enen31211kc_ch3.pdf)

# POLIESTERIO KOMPOZITŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Rasa Tūtoraitytė, Milda Zėringytė, Viktorija Jakubauskaitė, Arminas Štuopys

Klaipėdos universitetas, Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas, Bijūnų g. 17, 91225 Klaipėda  
[rasa.tutoraityte@gmail.com](mailto:rasa.tutoraityte@gmail.com)

## **Įvadas**

Per pastarąjį dešimtmetį buvo nustatyta, kad stiklo pluoštas yra konstrukcinė medžiaga, deranti su poliesterio, vinilesterio, epoksidine ar kitokia derva, skirta naudoti apšvietimo, hidrotechninių dirbinių ar kitoms ilgaamžėms konstrukcijoms. Tokios konstrukcijos gali būti naudojamos tiltams, garažams, vandens rezervuarams, langų ir durų, fasadinių elementų tvirtinimui [1]. Jų kaina gali būti parenkama atsižvelgiant į dervos rūšį. Poliesterio derva yra populiarė dėl palankaus kokybės ir kainos santykio, tačiau ji turi kai kuriuos trūkumus [2]. Pagrindinis trūkumas - galima deformacija kietėjimo metu, kuri vyksta dėl didelio medžiagos susitraukimo. Vinilesterio derva – tai kompozitinė medžiaga, kuri pagal savybes yra tarp poliesterio ir epoksidinės dervos. Pagrindinis šios dervos privalumas – atsparumas rūgštims ir šarmams. Tarp trūkumų galima minėti didelį susitraukimo koeficientą, kuris labai priylgsta poliesterio dervai. Stiklo pluoštai – tai puiki ir perspektyvi alternatyva plieno ir metalo konstrukcijoms. Naudojant stiklo pluoštą su termoreaktyviosiomis dervomis gaunama medžiaga, kuri pasižymi geromis antikorozinėmis savybėmis [3]. Dažniausiai kompozitai naudojami tiltų užtvarams, vandens valymo įrenginiuose, automobilių stovėjimo aikštelėse, tekstilės ir popieriaus pramonėje, melioracijoje, tunelių statyboje ir architektūroje, bet plačiausiai juos galima panaudoti langų profiliuose. Stiklo pluošto profiliai formuojami ir gaminami pultruzijos būdu, tuomet jie geba atlaikyti dideles apkrovas. Dėl ilgo tarnavimo laikotarpio, geros kokybės ir saugumo, kompozitiniai stiklo pluošto gaminiai yra pritaikomi ir naudojami vis plačiau, todėl ir šio darbo tikslas - įvertinti poliesterio ir vinilesterio dervos stiklo pluošto kompozitų savybes.

## **Tyrimo objektas ir metodika**

Tyrimas buvo atliktas laboratorinėmis sąlygomis. Dažniausiai tiriami kompozitai yra iš epoksido dervos ir stiklo pluošto, rečiau iš vinilo esterio ar poliesterio dervos. Todėl eksperimento metu buvo pasirinkti poliesterio dervos ir stiklo pluošto kompozitai, o palyginimui - tirtas vinilo esterio dervos su stiklo pluoštu kompozitas. Eksperimento metu buvo atlikta: kompozitų drėgmės kiekio įvertinimas, nustatytas kompozitų atsparumas agresyvioms terpėms, tokioms kaip rūgštys ir šarmai. Taip pat išmatuotas kietumas pagal Rokvelą normaliomis sąlygomis bei paveikus agresyviai terpei.

Kompozitų drėgnis buvo nustatytas pagal ASTM D570 standartą. Mėginiai buvo pasverti ir užmerkti 50°C temperatūros distiliuotame vandenyje ir laikomi 3 savaites. Po to mėginiai buvo džiovinami natūraliu būdu ir pasveriami. Drėgmės kiekis buvo suskaičiuotas pagal masės skirtumą. Tiriant šarminę koroziją, buvo pasirinktas ASTM D7705 metodas, kuomet mėginiai merkami į NaOH ir laikomi apie 1,5 metų. Po to jie plaunami distiliuotu vandeniu ir stebimi įvykę pokyčiai. Įvertinimui naudotas fotografuojantis mikroskopas „Usb digital microscope 400x“. Norint įvertinti agresyvios terpės įtaką kompozitų savybėms, mėginiai buvo merkami į NaCl 35 %, NaHCO<sub>3</sub> 35 %, CH<sub>3</sub>COOH 9 % tūrinės koncentracijos tirpalus. Tirpalų koncentracija buvo pasirinkta pagal literatūros šaltinius [4]. Siekiant sukelti koroziją ir stebėti senėjimo procesą, mėginiai buvo išlaikyti 10 dienų kambario temperatūroje. Po to buvo išmatuotas kietumas su prietaisu „Rockwell 2000 series hardness tester“ pasirinktoje A skalėje, kuomet pagal standartą ISO6508-1:2016, į paviršių 60 kgf jėga, spaudžiamas deimantis kūgis. Palyginimui naudoti šio bandymo rezultatai prieš ir po agresyvios terpės poveikio.

## **Rezultatai ir jų aptarimas**

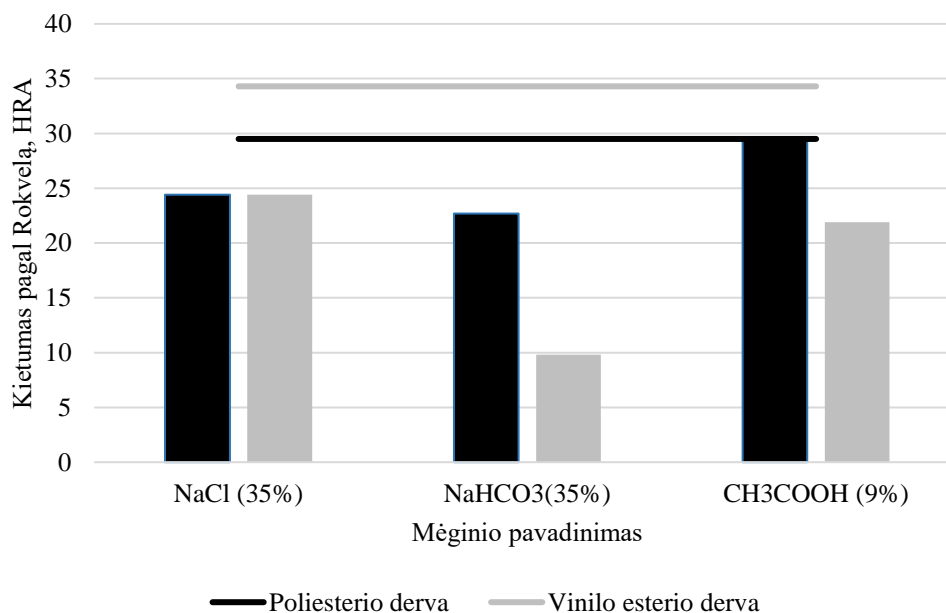
Atlikus poliesterio ir vinilo esterio dervos su stiklo pluoštu drėgmės įgėrio bandymus, nustatyta, kad vinilo esterio derva, palyginti su poliesterine derva, įgeria mažiau vandens. Iš 1 lentelės rezultatų matyti, kad drėgmės kiekio

skirtumas yra 0,409 %. Vinilo esterio dervoje yra 1,6 karto mažiau drėgmės nei poliesterio dervoje. Tam galėjo turėti įtakos tai, kad sukietintuose poliesteriuose yra polinių grupių arba nesureagavusių monomerų. Dėl to padidėja drėgmės sugeriamumas [5].

1 lentelė. Drėgmės (W) kiekio įvertinimas, %

Pavadinimas	Nr.	Prieš merkimą, g (m <sub>1</sub> )	Po merkimo išdžiuvus, g (m <sub>2</sub> )	Drėgmės kiekis, % (W)	Vidurkis, %	Skirtumas, %
Poliesterio kompozitas	1	17,965	18,148	1,019	1,065	0,409
	2	19,943	20,156	1,068		
	3	20,571	20,799	1,108		
Vinilo esterio kompozitas	4	14,432	14,521	0,617	0,656	
	5	21,191	21,332	0,665		
	6	15,321	15,426	0,685		

Atlikus kietumo matavimą Rokvelo metodu pagal A skalę gauti rezultatai rodo, jog kompozitas su vinilo esterio derva yra apie 20 % kietesnis už kompozitą su poliesteriu (1 pav.). Tyrimas atliktas laikant kompozitus kambario temperatūroje be agresyvios aplinkos poveikio. Horizontalios linijos rodo kompozitų kietumą be poveikio (1 pav.).



1 pav. Kietumo rezultatai skirtingose terpėse, HRA

Norint įvertinti agresyvios terpės įtaką kompozitų savybėms mėginiai buvo merkiami į natrio chlorido (NaCl) 35 tūrio %, natriohidrokarbonato (NaHCO<sub>3</sub>) 35 tūrio %, acto rūgštį (CH<sub>3</sub>COOH) 9 tūrio %. Po aprašyto išlaikymo atliktas


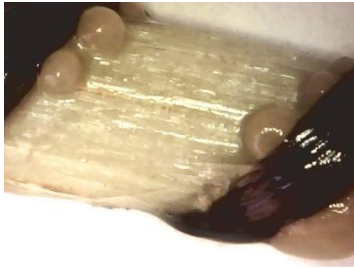

kietumo bandymas. Kietumas yra tiesiogiai susijęs su medžiagos stiprumu ir labai gerai apibūdina jos pasipriešinimą vietinei deformacijai ir leidžia spręsti apie medžiagos dilimą, atsparumą nusitrynimui ir ilgą amžių [3].

Agresyvios terpės paveiktų kompozitų kietumo rezultatai pateikti 1 paveiksle. Matome, kad paveiktas natrio chloridu kompozito mėginys su poliesteriu yra atsparesnis identoriaus skverbčiai už mėginį su vinilo esteriu. Palyginimui išbandyti mėginiai be agresyvios terpės poveikio. Poliesterio kompozito kietumas sumažėjo 1,1 karto, o vinilo esterio kompozito 1,4 karto. Tai rodo, kad poliesterio kompozitas yra atsparesnis natrio druskos poveikiui ir labiau tinkamas naudoti tokioje aplinkoje.

Agresyvioje 35% tūrinės koncentracijos anglies rūgšties druskos terpėje pastebėta, kad poliesterio kompozitas yra atsparesnis lyginant su vinilo esterio (1 pav.). Poliesterio kompozito kietumas sumažėjo 1,2 karto lyginant su vinilo esterio kompozitu, kuris pablogino savo kietumo savybes net 3 kartus. Tai rodo, kad šio tipo medžiaga nėra atspari rūgštinei anglies rūgšties druskai ir tokioje eksploatacinėje terpėje vertėtų rinktis stiklo pluošto kompozitą su poliesterio derva.

Bandymas su acto rūgštimi 9 % tūrinės koncentracijos, parodė, kad poliesterio kompozitas yra atsparus, nes jo kietumas išlieka beveik nepakitęs (1 pav.). Vinilo esterio dervos savybės pablogėjo 1,5 karto. Tai rodo, kad šios rūšies medžiaga nėra atspari acto rūgščiai, todėl renkantis dervos tipą reikėtų atsižvelgti į agresyvios terpės tipą ir naudoti daugiau atsparų kompozitą.

2 lentelė. NaOH poveikis kompozitams

NaOH	10%	20%	30%
<b>Poliesterio derva su stiklo pluoštu</b>			

Atlikus eksperimentą su NaOH tirpalu, įvertinama šarminės korozijos tikimybė. Vizualaus pobūdžio rezultatai pateikti 2 lentelėje. Mėginiai veikiami 10 – 30 % tūrinės koncentracijos, kambario temperatūros šarmo tirpalo terpėje apie 1,5 metų. Šie rezultatai rodo, kad kompozituose šarminės korozijos požymių, būdingų analogiškai korozijai betone [6], nepastebėta. Kadangi kompozito sudėtyje, stiklo pluošto paviršiuje yra vaško, tai, remiantis literatūros šaltiniais, galima padaryti išvadą, kad dėl šarmo tirpalo poveikio iš kompozito pirmiausiai pašalinamas vaško sluoksnis [7]. Todėl kompozito reakciją su šarmais stebėti reikėtų ilgiau. Kol kas galima konstatuoti, kad panaudotos koncentracijos NaOH tirpalas nesukėlė stiklo pluošto tirpimo, jis neištrūko ir nesudarė pastebimų deformacijų.

Apibendinus gautus rezultatus, galima teigti, kad kompozitai su poliesterio derva yra 1,1 karto atsparesni už vinilo esterio dervos kompozitus. Todėl juos tikslinga naudoti esant agresyvioms terpėms, tokioms kaip įvairios rūgštys ir šarmai. Jos veikdamos mėginius nesukelia intensyvių korozijos ir senėjimo procesų. Geromis mechaninėmis savybėmis pasižyminčius, palyginti nebrangius, atsparius korozijai tirtus kompozitus galima rekomenduoti sustiprinti betoninėmis (geležinėmis) konstrukcijomis ar net vietoj jų. Tokie kompozitai būtų pranašesni dėl palankaus svorio ir stiprio santykio – jie yra gerokai lengvesni.

## Išvados

1. Palyginus poliesterio ir vinilo esterio kompozitus su stiklo pluoštu, nustatyta, kad vinilo kompozitas yra tinkamesnis naudoti drėgnoje aplinkoje.
2. Nustatyta, kad poliesterio kompozitas pasižymi didesniu kietumu, ypač agresyvių terpių poveikio. Poliesterio kompozitas su stiklo pluoštu yra 1,1 karto kietesnis už vinilo esterio dervą su stiklo pluoštu.
3. Pradiniai eksperimentiniai šarminės korozijos tyrimai parodė, kad tirtieji stiklo pluošto kompozitai, bent trumpalaikėje, 1–2 metų perspektyvoje, šiai korozijai yra atsparūs, kaip ir senėjimo procesams.
4. Atsižvelgus į tyrimų rezultatus ir duomenimis literatūroje, galima teigti, kad kompozitai yra puiki alternatyva, skirta pakeisti betonines, gelžbetonines ir plienines konstrukcijas ar jų sudėtinės dalis. Jie padėtų taupyti lėšas priežiūrai ir užtikrintų ilgą konstrukcijų tarnavimo laiką.

## Literatūra

1. Benmokrane B., Ahmed H., Hamdy M., Safty A. and others. Laboratory assessment and durability performance of vinyl-ester, polyester, and epoxy glass-FRP bars for concrete structures. *Composites Part B: Engineering*. 2017, Vol. 114, p. 163-174
2. Selvam R., Ravi S., Raja R. Wear resistance and water absorption study of sic reinforced polyester composite. *Materials today:proceedings*. 2018, Vol. 5, Part. 2, p. 14567-14572
3. Balandis A. Cheminės technologijos inžinerinės neorganinės medžiagos. Kaunas: Technologija. 2008, 8-32 psl.
4. Ярцев В. П., Подольская М. А. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ С ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ. *Transactions TSTU*, 2014, Том 20. Nr. 3
5. Buika G. Polimeriniai kompozitai. Kaunas: Technologija. 2008. 8–63 psl., 76-85 psl., 118-120 psl.
6. Vektaris B., Vilkas V. Betono tvarumas. . Kaunas: Technologija. 2006. 96-108 psl.
7. Vijay R., Singaravelu Lenin D., Vinod A. and others. Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fibre from *Tridax procumbens*. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. Vol. 15, p. 99-108

# DŪMŲ GIPSO DEGIMO TEMPERATŪROS IR DEGTO MOLIO ĮTAKA ANHIDRITINĖS RIŠAMOSIOS MEDŽIAGOS SAVYBĖMS

G. Urbonavičiūtė, N. Kybartienė\*

*Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų 19, LT-50270, Kaunas, Lietuva;*

*\*E-mail:nora.kybartiene@ktu.lt*

Anhidritinė rišamoji medžiaga (ARM) gaunama iš 500-700°C temperatūroje degto natūralaus gipso arba pramonių gipsinių žaliavų bei hidrataciją sužadinančių priedų [1]. Anhidrito hidratacijai sužadinti gali būti naudojami tirpūs [2-3] ar mažai tirpūs priedai [4-5]. Šio darbo tikslas – ištirti dūmų gipsą degimo temperatūros ir degto molio (mažai tirpaus priedo) įtaką anhidritinės rišamosios medžiagos savybėms.

Šiame darbe naudotas dūmų gipsas (AB „Lietuvos elektrinė“) ir molis (Krunos vietovė, Lietuva). Dūmų gipsas degtas 30 minučių 500 ir 700°C temperatūroje, o molis – 60 minučių 500°C temperatūroje. Anhidritas sumaišytas su 5% degto molio. Atlikta pradinių medžiagų rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA), rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė (RSFA) ir vienalaikė terminė analizė (VTA). Anhidritinės rišamosios medžiagos fizikinės ir mechaninės savybės nustatytos pagal EN 196-6, EN 196-3, EN 196-1 standartus.

Tirta dūmų gipso degimo temperatūros ir degto molio įtaka ARM hidratacijai ir stipriui gniuždant. Nustatyta, kad anhidrito, gauto dūmų gipsą išdegus 500°C temperatūroje ir naudojant degtą molį, hidratacija nežymiai paspartėjo lyginant su anhidritu, kuomet nebuvo naudotas degtas molis; hidratinio vandens kiekis po 28 parų atitinkamai 19,9% ir 19,83%. ARM, gautos 700°C temperatūroje išdegus dūmų gipsą ir naudojant degtą molį, hidratacija taip pat nežymiai padidėjo lyginant su anhidritu be priedo; hidratinio vandens kiekis po 28 parų atitinkamai 18,34% ir 17,28%. Pastebėta teigiama degto molio įtaka ir ARM stipruminėms savybėms. Po 28 parų hidratacijos ARM, gautos iš 500°C temperatūroje degto dūmų gipso ir naudojant degtą molį, stipris gniuždant padidėjo lyginant su anhidritu be priedo, atitinkamai 7,64MPa ir 4,67MPa. Padidinus dūmų gipso degimo temperatūrą iki 700°C, ARM stipris gniuždant naudojant molio priedą nežymiai padidėjo (14,06MPa) lyginant su anhidritu be priedo (13,05MPa). Apibendrinant, galima teigti, kad ARM, gauta dūmų gipsą išdegus 700°C temperatūroje ir naudojant 500°C temperatūroje degtą molį (5%), lėčiau hidratuojasi, tačiau jos stipris gniuždant yra beveik du kartus didesnis už ARM, gautą 500°C temperatūroje ir naudojant tą patį degto molio kiekį.

## Literatūra

1. M.Martusevičius, R.Kaminskas, J.A.Mituzas, Rišamųjų medžiagų cheminė technologija. Technologija, Kaunas, 2002.
2. N.B. Sigh, J. Am. Ceram. Soc., **88** (2005) 198-201.
3. Abdullah, M.S. Jaafar, Y.H. Taufiq-Yap, A.Alhozaimy, A. Al-Negheimish, J. Noorzaei, Sci. Res. Essays, **7** (2012) 719-729.
4. M. Singh, M.Garg, Cem. Conc. Res., **29** (1999) 309-314.
5. V. Leskeviciene, I. Sarlauskaite, D. Nizeviciene, N. Kybartiene, SCI SINTER, **2** (2010) 233-243.

# FRACTIONATION OF WHITE LUPIN SEEDS (*LUPINUS ALBUS*) BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE AND ETHANOL

Laurita Varnaitė<sup>1</sup>, Milda Pukalskienė<sup>1</sup>, Audrius Pukalskas<sup>1</sup>, Petras Rimantas Venskutonis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kaunas University of Technology, Radvilėnų pl. 19, 50254, Kaunas

[laurita.varnaite@ktu.edu](mailto:laurita.varnaite@ktu.edu)

## Introduction

*White lupin*, a member of the genus *Lupinus* in the family *Fabaceae*, is a plant native to the Mediterranean Sea locations and it is widely cultivated mainly in Europe, North Africa, USA, and South America. Lupin is a plant of industrial importance, used in foods, medicinal purpose, green manuring, and forage. For thousands of the years, it has been known, that lupins seeds have a huge nutritional value. They can be crushed to the flour, eating as a pickled snack food, placed into pasta, baked goods, including gluten - free products [1]. The composition of seeds, especially proteins and lipids content, make white lupin reasonable for many healthy diets, like the treatment of obesity, diabetes, cardiovascular deceases, glycaemia, and etc. [2]. The essential oil is also used as a folk medicine, especially treatment of the boils and arthritis. The plant when used as green manure improves the soil conditions since it increases the amount of organic matter and also provides accumulation of nitrogen and phosphorus in poor sandy soils [3].

*White lupin* belongs to legume class, their seeds have a significant amount of proteins. According to the genotype and location, their protein content ranging from 33% to 47% [2]. This quantity is similar to soybean protein content - it ranges from 35% to 48%. Lupins' seeds contain relatively low percentage of oil (between 6-13% by hexane extraction) when compared to other seeds, for example, sunflowers contain up to 50% by weight of oil [4].

The aim of this study was to obtain lipophilic and higher polarity fractions from white lupin (*Lupinus albus*) seeds by using 2 - step extraction: (1) with supercritical carbon dioxide and (2) with ethanol. Evaluate proximate analysis of crushed seeds and residue after CO<sub>2</sub> extraction (proteins, fat, moisture content).



Figure 8. White lupin [5]

## Materials and methods

### 1. Sample preparation and SC-CO<sub>2</sub> extraction process

The original lupins seeds were dried and crushed to obtain fractions of 1 - and 2 - mm particle size. SFE-CO<sub>2</sub> experiments were carried out in a supercritical fluid extractor Helix (Applied Separation, Allentown, PA, USA). Each extraction was performed from 21 g of milled lupins seeds placed in a 50 mL cylindrical extractor (14 mm × 320 mm; h/d = 22.86) between two layers of defatted cotton wool in both ends, to avoid clogging of particles in the system. The temperature of the extraction vessel was controlled by a surrounding heating jacket. The flow rate of CO<sub>2</sub> in the system was controlled manually by the micro-metering valve (back-pressure regulator). The volume of CO<sub>2</sub> consumed was measured by a ball float rotameter and a digital mass flow meter in standard liters per min (SL/min) at standard state: P = 100 kPa, T = 20°C, ρ = 0.0018 g/mL. The extracts were collected in glass bottles. The conditions for extraction were set as follows: extraction time 180 min., pressure 40 MPa, extraction temperature 50°C, and flow rate of CO<sub>2</sub> 2 L/min. The extraction process was halting after 30 minutes to measure and follow the weight of the extract. Obtained extracts were kept into freezer at -18°C temperature to avoid oxidation process. [6]

### 2. Ethanol extraction

Residue after SC-CO<sub>2</sub> extraction and row crushed lupin seeds were extracted with ethanol. Extraction was performed from 15 g of material with 150 mL of methanol during 24 h by constant shaking (Sklo Union LT, Teplice, Czech

Republic). The solvents were filtered using a 0.5 µm filter (Filtrak, Niederschlag, Germany) and concentrated in a rotary evaporator Büchi, Rotavapor R-114 (Büchi Flavil, Switzerland) in vacuum (0.06 MPa) at 40°C temperature.

### 3. Analysis of fatty acids

Fatty acid composition of lupins seeds isolated with SFE-CO<sub>2</sub> was determined by gas chromatographic analysis of methyl esters (FAMES) using a standard method LST EN ISO5508:2000 LT. FAMES were analyzed on a HRGC 5300 (Mega Series, Carlo Erba, Milan, Italy) equipped with a flame ionization detector and 100 m length 0.25 mm (id), 0.20 µm film thickness fused silica capillary column SP<sup>TM</sup>-2560 (Supelco, Bellafonte, PA, USA). Analysis parameters were as follows: injection temperature 220°C; detector's temperature 240°C; split ratio 100:1; oven temperature was programmed from 140°C (5 min) to 240°C at 4°C/min. and held isothermal for 30 min.; carrier gas, helium was used at a flow rate of 20 cm<sup>3</sup>/s. The compounds were identified by comparing their retention times with those of a commercial FAME mixture. Duplicate GC runs were performed, and the results are presented as a mean. [6]

### 4. Analysis of triglycerides

Analysis were carried out on Waters ACQUITY ultra performance liquid chromatography system, equipped with Bruker time of flight mass spectrometer (Bruker Daltonic, Bremen, Germany). The equipment consisted of a binary solvent manager, sample manager, column heater, interfaced with a mass spectrometer equipped with an ESI source, operating in positive mode. Instrument control were performed using Hystar software. Separation were performed on an Acquity BEH, C18 column (2.1 x 100 mm, particle size 1.7 µm) (Waters Corp., Ireland), the autosampler and analytical column oven were maintained at 10 and 35 C, respectively. The analytes were eluted using an isocratic solvent system consists of 18% isopropanol in methanol (0.1% acetic acid). Ammonium acetate (0.05%) was added to the solvent system. The flow rate was maintained at 0.4 mL/min. The separation time was 10 min. The ionization was performed at +3500 V. Nitrogen was used as a nebulizer gas at 2.0 bar and drying gas at flow rate of 8 L/min. MS spectra were acquired by full scan acquisition covering m/z of 100–1500.

### 5. Analysis of fats, proteins and moisture

Moisture. The moisture was evaluated gravimetrically an oven at 105° ± 2°C to constant weight.

Fat content. The fat content was determined by Soxhlet.

Protein content. The proteins were determined by using Kjeldhal method.

## Results and discussion

Table 1 presents the yields of different extracts expressed in g/100 g of dry material. It was found that extract yield of all tested plants depended on the selected organic solvent used for extraction. The highest yields were obtained with ethanol, significantly lower yields obtained by Soxhlet with hexane. It was found that depending on what are sought extraction parameters largely depends from solvent mixtures and temperature parameters. The yields of CO<sub>2</sub> extracts were apparently lower compared with those obtained with organic solvents. The yields of CO<sub>2</sub> extracts constantly increased depending on level of crushed seeds. Figure 2 presents effect of different crushed fractions on the isolation process of lupins seeds. Higher yields were obtained after 90 min, and latter stabilized. The crushing process affects better yields because it enlarges the surface area of the contact between the solid plant material and solvent and intensifies mass transfer. CO<sub>2</sub> gets through the small particles of the raw material and dissolves the major non-polar components like fatty acids, triglycerides, waxes, sterols, tocopherols, carotenoids, etc.

Table 1. Yields of different extraction methods of lupin seeds of 1-mm and 2-mm fractions

Extraction	Yield of 1 mm fraction, g/100 g	Yield of 2 mm fraction, g/100g
SFE – CO <sub>2</sub>	4,93±0,091	4,35±0,338
SFE-CO <sub>2</sub> residue macerated with ethanol	3,15±0,002	4,42±0,332
Soxhlet (hexane)	3,48±0,189	3,45±0,058
Maceration with ethanol (raw crushed seeds)	7,54±0,078	7,46±0,529

As known, traditionally seeds oils are extracted by organic solvents or mechanical techniques. Extracting by the organic solvents, components are recovered better from the raw materials, so it gives higher extraction yields while applying a mechanical pressing method - more oils stay in seeds. While using organic solvents (like hexane, acetone), substances often must be distilled from the solvent and that can affect the quality of thermally labile oils because they can oxidize or break. An alternative to pressing technique is supercritical fluid extraction with carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) because of its distinctive properties. SC-CO<sub>2</sub> is an alternative biorefining process that can be widely applied in the food industry. CO<sub>2</sub> is characterized as a green solvent of non-toxic properties (inflammable, easy to prepare and remove from a product, renewable, low cost, etc.) while Soxhlet extraction does not meet this criterion because it generates large volumes of contaminated, hazardous solvents and emits toxic fumes.

In this case lipophilic fraction obtained with SC-CO<sub>2</sub> were further analyzed by UPLC-MS and GC-FID methods, determined fatty acids and triglycerides were presented in Table 2 and Table 3 respectively. Figure 3 shows UPLC-MS chromatogram of triacylglycerols of CO<sub>2</sub> extracts of white lupin 1 mm fraction seeds. Fatty acids are esterified with glycerol forming TAG's of different molecular masses, in this case fragmentation plays an important role in the identification of the fatty acid moiety on the glycerol backbone. In lupin seeds SC-CO<sub>2</sub> and Soxhlet extracts 12 TAG's were identified. The major TAG's were OLO, OLL, LLL, SOL. The minor TAG's were PPO, PSO, PPL. Co-eluting peaks were PLL/OLL; PPL/PLO/OLO; PPO/PLS/SOL; POS/OSO. Further it was confirmed by fatty acids determination using gas chromatography. The main fatty acids were linolenic (Ln), linoleic (L), oleic (O), stearic (S), palmitic (P). According Uzan et al. (2007) [7] reported that among unsaturated fatty acids white lupin was higher in oleic (47,6%) and linolenic acid (20,3%). Our results confirmed Uzan et al. reported results.

Table 2. Fatty acids molecular profiles of white lupin oils

No.	Compound
1.	Myristic acid (C14:0)
2.	Palmitic acid (C16:0)
3.	Palmitoleic acid (C16:1)
4.	Linoleic acid (C18:2, ω-6)
5.	Behenic acid (C22:0)
6.	Erucic acid (C22:1)
7.	Lignoceric acid (24:0)

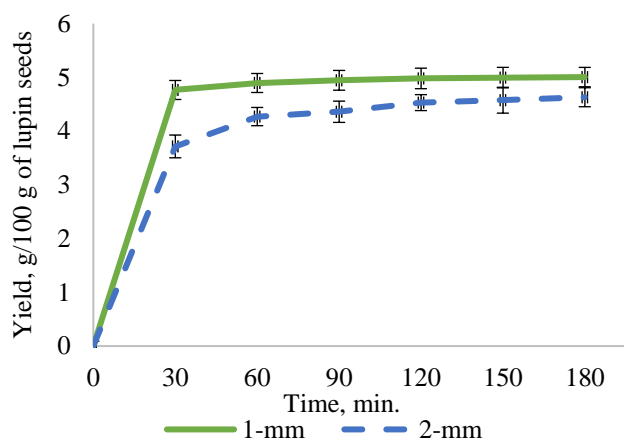


Figure 9. UPLC-MS analysis of triacylglycerols profiles of white lupin oils

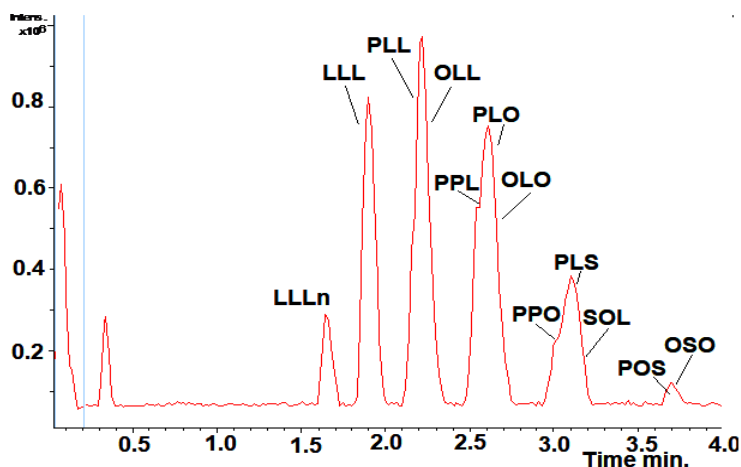


Figure 10. Effect of different crushed fractions on the isolation process of lupin seeds

Table 3. Triacylglycerols profiles of white lupin oils

RT, min.	Compounds	Molecular mass M <sup>+</sup>	Ion fragments	Content %		
				1 mm fraction	2mm fraction	Soxhlet extraction
1.6	LLLn	894,7	LL 597; Ln 599	4,12	4,38	3,93
1.9	LLL	896,7	LLL 599	13,77	14,32	13,35
2.1	PLL	872,7	PL 599; LL 575	9,93	9,72	9,37
2.1	OLL	898,7	OL 599; LL 601	18,83	18,61	18,75
2.1	PPL	848,7	PP 551; PL 575	2,20	2,31	2,25
2.4	PLO	874,7	PL 601; LO 575; PO 577	10,09	10,22	10,45
2.5	OLO	900,7	OL 601; OO 603	18,42	18,13	18,92
2.6	PPO	850,7	PP 577; PO 551	1,08	0,97	1,02
2.7	PLS	876,7	PL 603; LS 579; PS 575	6,09	6,15	6,21
2.9	SOL	902,7	SO 605; OL 603; SL 601	10,68	10,53	10,66
3.0	OSO	904	OS 603; OO 605	1,15	1,19	1,22
3.1	POS	878	PO 577; OS 605; PS 575	3,59	3,46	3,76

Proximate composition of lupine seeds is presented in Table 4. Protein content ranged between 26 and 27 g/100 g of seeds. According to literature, lupine seed protein has a relatively good amino acid profile with high content of arginine (4.1–11.2%), leucine (7.5–9.4%), lysine (4.3–5.2%) and phenylalanine (3.0–6.8%). Comparing content between Soxhlet (Table 1) (1-mm - 3,48±0,12%, 2-mm - 3,45±3,45%) and SC-CO<sub>2</sub> extractions (1-mm - 4,93±0,09%, 2-mm - 4,35±0,34%) it could be noticed that the higher content were obtained using CO<sub>2</sub> as a solvent. The content of fat in lupine is relatively high and only a few pulses like soybean exceed lupine in this respect. The high fat content confers a high energy value on lupine meal as food and feed. Moisture content ranged from 11,43 to 12,25 g/100 g of seeds determined in fractions of 1-mm and 2-mm of particle size respectively. The moisture content of the seeds is influenced by particle size of lupin seeds.

Table 4. Moisture and protein content of lupin seeds

Fraction	Moisture content, g/100 g	Dry substance content, g/100 g	Protein content, g/100g
1 mm	11,43±0,053	88,57±0,053	26-27
2 mm	12,25±0,050	87,74±0,050	

## Conclusion

It can be concluded that higher yields of lipophilic SC-CO<sub>2</sub> extracts were obtained from 1-mm of particle size. While maceration with ethanol showed higher yields from 2-mm of crushed seeds particle size. White lupin has considerable amount oil content with a high proportion of fatty acids, this crop is desirable for human nutrition.

## Literature

1. Website of U.S. Food and Drug Administration (FDA). Access through the internet: <https://www.fda.gov/food/ingredientpackaginglabeling/foodadditivesingredients/ucm410111.htm>
2. Janusz Prusinski. White lupin (*Lupinus albus* L.)—nutritional and health values in human nutrition—a review. *Czech Journal of Food Sciences* 35.2, (2017), 95-105.
3. Sujak Agnieszka, Anna Kotlarz, and Waclaw Strobel. Compositional and nutritional evaluation of several lupin seeds. *Food chemistry* 98.4, (2006), 711-719.
4. Mangin, B., Bonnafous, F., Blanchet, N., Boniface, M. C., Bret-Mestries, E., Carrère, S., ... & Munos, S. Genomic prediction of sunflower hybrids oil content. *Frontiers in plant science*, 8, (2017), 1633.
5. Picture of white lupin from website: <http://www.brooksidenursery.co.uk/lupinus-gallery-white-shades-5-large-plug-plants.html>
6. Kryževičiūtė, N., Kraujalis, P., & Venskutonis, P. R. Optimization of high pressure extraction processes for the separation of raspberry pomace into lipophilic and hydrophilic fractions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 108, (2016), 61-68.
7. Uzun B, Arslan C, Karhan M., Toker C. Fat and fatty acids of white lupin (*Lupinus albus* L.) in comparison to sesame (*Seasamum indicum* L.). *Food chemistry*, 102, (2007), 45-49.

# BOLIVINĖS BALANDOS MILTŲ IR AMILAZIŲ BEI KSILANAZIŲ PREPARATO ĮTAKA KVIETINIŲ KEPINIŲ KOKYBEI

Gabrielė Vaškytė, Dalia Čižeikienė

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT – 50254 Kaunas

[gabriele.vaskyte@ktu.edu](mailto:gabriele.vaskyte@ktu.edu)

## Įvadas

Šiandien duonos pramonėje fermentinių preparatų ar jų kompozicijų naudojimas tapo įprasta kepyklos pramonės praktika, siekiant kuo geresnės produkto kokybės. Moksliniais tyrimais patvirtinta, kad fermentiniai priedai tešloje padidina kepinio galiojimo trukmę, pakeičia tešlos reologines savybes, padidina kepinio tūrį, bei suteikia stabilumo. Kepiniams be fermentinio priedo būdingas mažesnis savitasis tūris, tešla kyla lėčiau, plutelei būdinga blyški spalva, o minkštumas tampa sausesnis [1]. Vis dažniau naudojami ne vienos rūšies fermentai, o kelių fermentų kompozicijos. Fermentų kompozicijų naudojimas gali turėti sinerginį poveikį, kuris nėra matomas, jeigu naudojamas tik vienas fermentas, netgi esant didelėms dozėms. Fermentų perdozavimas taip pat turi neigiamą poveikį tešlai ir kepiniai. Perdozavus fermento amilazės gali atsirasti pernelyg skysta ir lipni tešla, kuri apsunkina duonos kepinų formavimo procesą [2].

Duonos gaminiai kepami su bolivinės balandos miltais pasižymi specifinėmis juslinėmis savybėmis: būdingas savitas sėklų skonis ir kvapas. Sudėtinių miltų naudojimas turi tiesioginį poveikį galutiniams produktams. 2014 metais atlikto tyrimo duomenimis, duonos gaminiai su bolivinės balandos miltais pasižymėjo didesniu lipidų ir baltymų kiekiu. Duonoje su bolivinės balandos sėklomis gausu maistinių skaidulų ir mineralinių elementų tokių kaip Fe, Zn, Ca. Bolivinės balandos miltai suteikia minkštumui geltoną atspalvį [3].

Darbo tikslas - nustatyti fermentų preparato, sudaryto iš amilazių ir ksilanazių, įtaką kepinų kokybės rodikliams ir parinkti optimalų jo kiekį bei nustatyti bolivinės balandos priedų įtaką kepinų kokybės rodikliams ir juslinėms savybėms.

## Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimo metu, buvo naudojamas fermentinis preparatas - duonos gaminių gerinimo priedas. Priedo sudedamosios dalys: kvietiniai miltai, miltų apdorojimo medžiaga – askorbo rūgštis (E 300), fermentai –  $\alpha$  - amilazė ir ksilanazės.

Tyrimo metu kepinų tešlai ruošti buvo naudojami aukščiausios rūšies 550 C tipo kvietiniai miltai (UAB Kauno grūdai, Lietuva). Ruošta tešla 46 % drėgno. Kaip vienas iš receptūrinių komponentų tyrimo metu buvo naudotos bolivinės balandos sėklos (Buon Gusto, Peru). Prieš tyrimą, sėklos buvo sumaltos iki miltų. Naudotas 15 % kiekis nuo miltų masės. Dalis bolivinės balandos miltų buvo fermentuotos su *Lactobacillus plantarum* pieno rūgšties bakterijomis, kurios buvo išskirtos iš duonos raugų Kopenhagos universitete (Kopenhaga, Danija) ir saugomos KTU Maisto mokslo ir technologijos katedroje. Miltai fermentuoti termostate 35 °C temperatūroje, 24 val., terpės drėgnis – 50 %. Sudarytos kvietinių kepinų receptūros pateiktos 1 lentelėje.

**1 lentelė.** Kvietinių kepinų receptūros

Žaliavos	Kontrolinis kepinys	Kepiniai su fermentų priedu
	Žaliavų kiekis, % (nuo miltų masės)	
550 C tipo kvietiniai miltai	100	100
Mielės	2,0	2,0
Druska	1,5	1,5
Cukrus	1,0	1,0
Fermentų priedas	-	0,5; 1,0; 1,5; 2,0

Tešla buvo maišyta maišyklėje (DIOSNA P25, Rusija) 3 min lėtai ir 6 min greitai. Rauginta kameroje (MIWE condo, Vokietija) 30 min, 28 °C temperatūroje, sant. oro drėgnis 85 %. Ruošiniai buvo formuoti po 450 g gabaliukus. Ruošinių kildinimas vyko kameroje (MIWE condo, Vokietija) 40 min, 35°C temperatūroje, sant. oro drėgnis 85 %. Kepta padinėje kepimo krosnyje (MIWE, Vokietija) 220°C temperatūroje, 30 min.

Antrojo etapo metu buvo ruoštos 5 tešlos kvietiniams duonos kepiniams su bolivinės balandos priedais. Antrojo tyrimo etapo receptūros pateiktos 2 lentelėje.

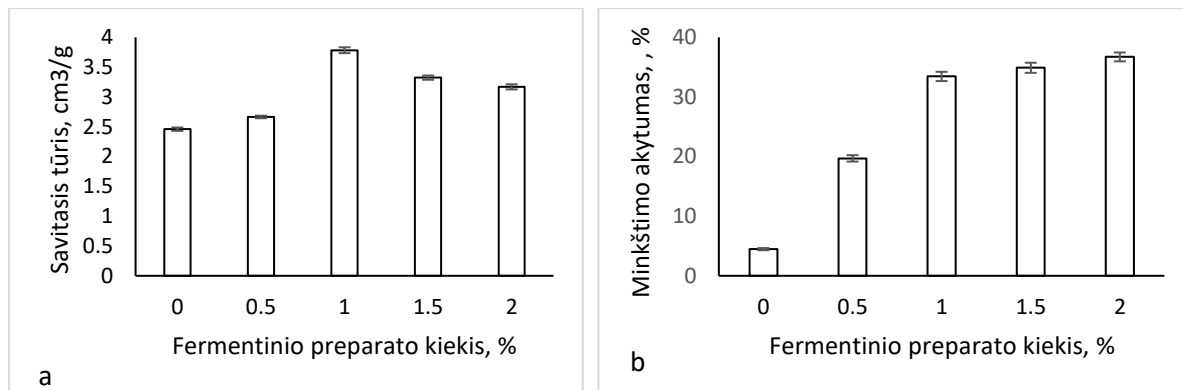
**2 lentelė.** Pirmojo tyrimo etapo kvietinių kepinų receptūros

Žaliava	I bandinys	II bandinys	III bandinys	IV bandinys	V bandinys
	(kontrolė)				
Žaliavų kiekis, % (nuo miltų masės)					
Kvietiniai miltai 550 C	100	100	100	100	100
Mielės	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Druska	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Cukrus	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Fermentinis preparatas	1,0	1,0	-	-	1,0
Malta bolivinė balanda	15	-	15	-	-
Fermentuota malta bolivinė balanda	-	-	-	-	15

Minkštimo aktyumas nustatytas Žuravliovo prietaisu pagal LST 1142:1996 [4]. Kepinių savitasis tūris paskaičiuotas pagal tūrio, išmatuoto sorų pagalba, ir masės santykį, cm<sup>3</sup>/g. Bendrasis titruojamasis kepinų rūgštingumas rūgštingumas išreikštas Neimano laipsniais (°N), nustatytas pagal Juodeikiene ir kt. [5]. Juslinio vertinimo metu įvertina kvietinių kepinų tekstūros parametrus tokius kaip aktyumas, drėgnumas, elastingumas, kietumas ir skonio bei kvapo savybės – aromatas, spalva, priedų skonis, rūgštingumas, liekamasis skonis.

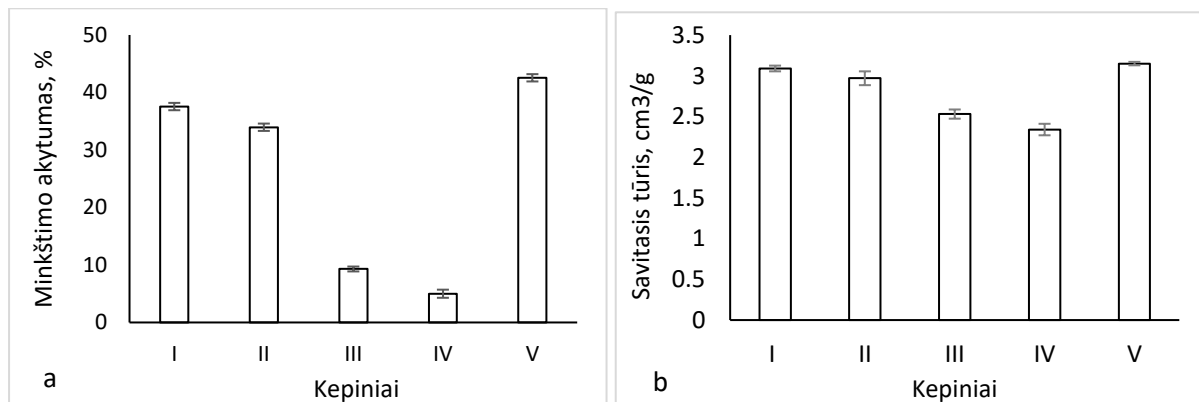
### Rezultatai ir jų aptarimas

Pirmojo tyrimų etapo metu buvo kepami 5 bandiniai su skirtingu fermentinio preparato priedo kiekiu. Nustatyti kepinų savitėji tūriai ir minkštimo aktyumai, pateikti atitinkamai 1a ir 1b paveikslė. Mažiausias minkštimo aktyumas buvo kontrolinio kepinio (be priedo). Didžiausias savitasis tūris buvo kepinio, į tešlą pridėjus 1 % (nuo miltų masės) fermentų priedo, t.y. 1,5 karto daugiau lyginant su kontroliniu kepinio. Didesni priedo kiekiai: 1,5 ir 2 % sumažino kepinų savitąjį tūrį. Didžiausias aktyumas buvo kepinio su 2 % priedu. Gauti rezultatai pateikti 1 paveikslė.



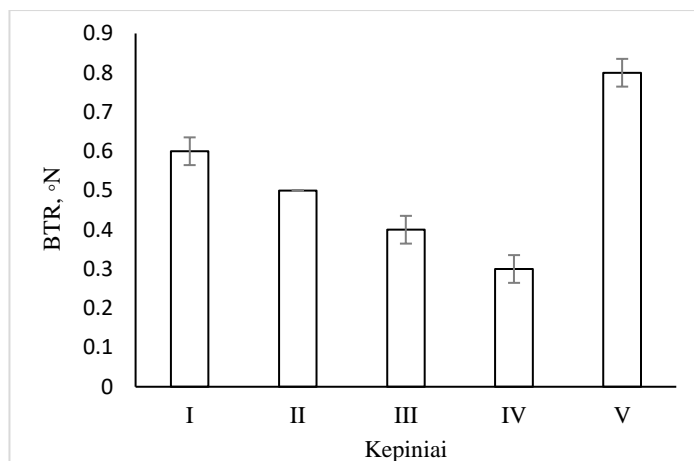
**1 pav.** Fermentinio preparato kiekio įtaka kepinio savitajam tūriui (a) ir minkštimo aktyumui (b)

Antrojo tyrimų etapo metu, buvo kepami kvietiniai kepiniai su skirtingais receptūriniais komponentais (fermentinis preparato priedas, maltos bolivinės balandos sėklos ir fermentuoti bolivinės balandos produktai), kurių savitieji tūriai ir minkštimo aktyumai pateikti 2 paveiksle.



**2 pav.** Receptūrinių komponentų (I – 1 % fermentų priedas ir 15 % malta bolivinė balanda; II – 1 % fermentų priedas; III – 15 % malta bolivinė balanda; IV – kontrolė – be fermentų ir balandos priedų; V – 15 % fermentuotas bolivinės balandos priedas) įtaka minkštimo aktyumui (a) ir savitajam tūriui (b)

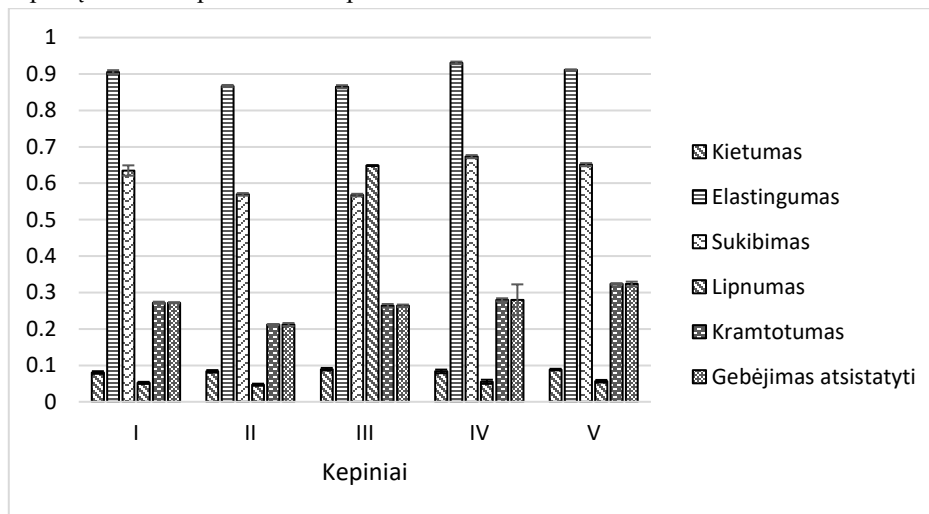
Didžiausias aktyumas nustatytas V bandinyje, kurio gamybai buvo naudoti pridėtiniai fermentai kartu su fermentuota bolivine balanda. Šis kepinys pasižymėjo ir didžiausiu savituoju tūriu. Mažiausias aktyumas nustatytas IV bandinyje t.y. kontroliniame kepinyje, kurio gamybai nebuvo naudotas nei fermentinis preparato priedas, nei fermentuotos bolivinės balandos sėklos. Kepinių minkštimo BTR pateikti 3 paveiksle.



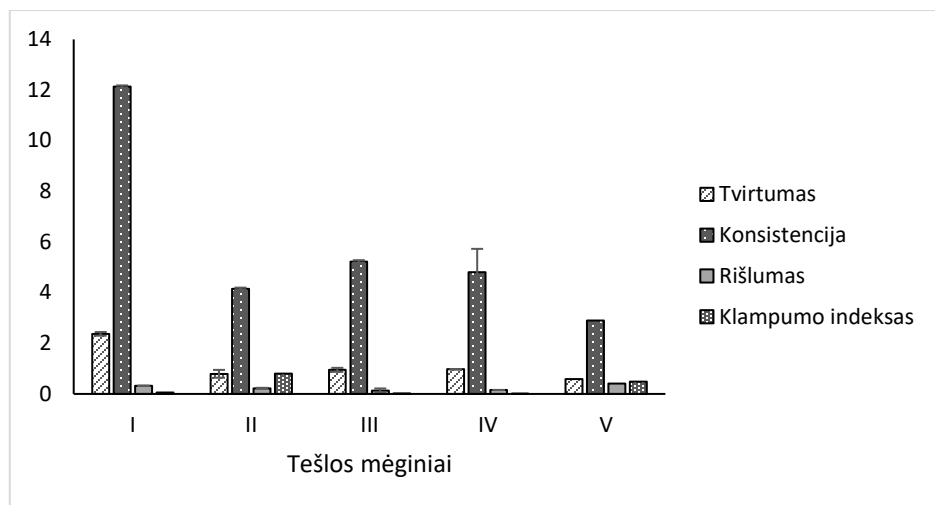
**3 pav.** Receptūrinių komponentų (I – 1 % fermentų priedas ir 15 % malta bolivinė balanda; II – 1 % fermentų priedas; III – 15 % malta bolivinė balanda; IV – kontrolė – be fermentų ir balandos priedų; V – 15 % fermentuotas bolivinės balandos priedas) įtaka kepinių BTR vertėms

Nustačius kepinių bendrąjį titruojamąjį rūgštingumą (BTR), didžiausiu rūgštingumu pasižymėjo V bandinys, kadangi jo gamyboje buvo naudotos fermentuotos bolivinės balandos sėklos kartu su fermentų priedu. Mažiausiu rūgštingumu pasižymėjo IV kontrolinis bandinys.

Tyrimo metu buvo nustatytos kepinių reologinės savybės tokios kaip kietumas, elastingumas, sukibimas, lipnumas, kramtomumas ir gebėjimas atsistatyti. Tešlos bandinių tekstūros savybės buvo tiriamos po tešlos brandinimo. Visų kepinių rezultatai pateikti 4 ir 5 paveiksle.

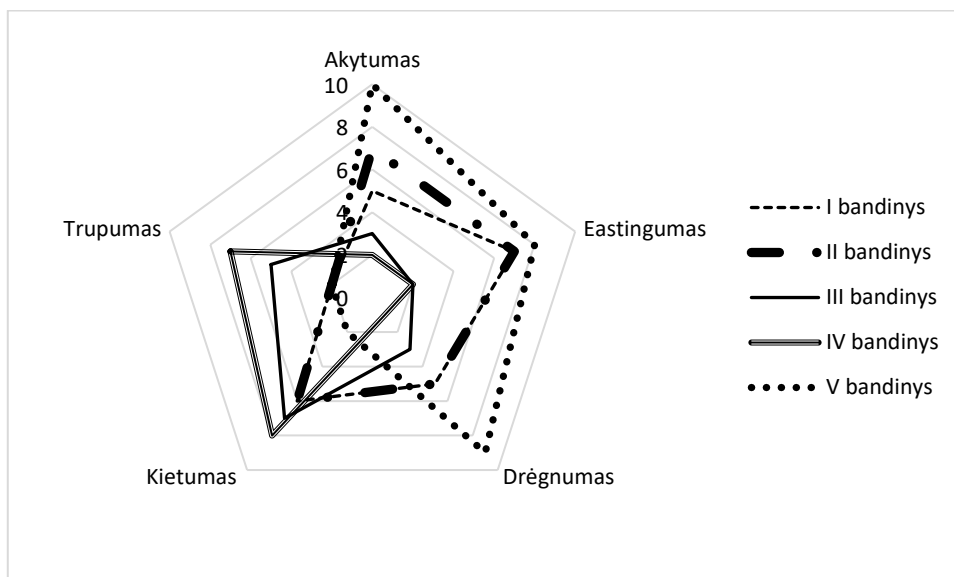


**4 pav.** Receptūrinių komponentų (I – 1 % fermentų priedas ir 15 % malta bolivinė balanda; II – 1 % fermentų priedas; III – 15 % malta bolivinė balanda; IV – kontrolė – be fermentų ir balandos priedų; V – 15 % fermentuotas bolivinės balandos priedas) įtaka kepinių reologinėms savybėms



**5 pav.** Receptūrinių komponentų (I – 1 % fermentų priedas ir 15 % malta bolivinė balanda; II – 1 % fermentų priedas; III – 15 % malta bolivinė balanda; IV – kontrolė – be fermentų ir balandos priedų; V – 15 % fermentuotas bolivinės balandos priedas) įtaka tešlos reologinėms savybėms

Iškeptiems kepiniams buvo atliktas juslinis įvertinimas. Tekstūros rodiklių įvertinimo rezultatai pateikti 6 paveiksle.



**6 pav.** Receptūrinių komponentų (I – 1 % fermentų priedas ir 15 % malta bolivinė balanda; II – 1 % fermentų priedas; III – 15 % malta bolivinė balanda; IV – kontrolė – be fermentų ir balandos priedų; V – 15 % fermentuotas bolivinės balandos priedas) įtaka kvietinės duonos tekstūros rodikliams

## Išvados

1. Fermentai turi įtakos tūrio, minkštimo aktyvumo, tekstūros ir juslinėms savybėms. Kepiniai su fermentiniu preparato priedu yra didesnio aktyvumo ir savitojo tūrio. Bendras titruojamasis rūgštingumas taip pat didesnis lyginant su kontroliniu gaminiu. Per didelis fermento kiekis suteikia tešlai per daug lipnumo, tampa sunku formuoti kepinius. Labiausiai tinkamas 1 % fermentinio preparato priedo kiekis, suteikiantis didžiausią kepinio tūrį.

2. Kvietiniai kepiniai su bolivinės balandos miltais suteikia gaminiui didesnę savitąjį tūrį ir minkštimo akytumą. Bendras titruojamasis rūgštingumas taip pat didesnis lyginant su kontroliniu gaminiu be bolivinės balandos miltų.

3. Bolivinės balandos sėklos suteikia kvietiniam kepiniai savitą skonį, pasižymi maloniu aromatu. Kepinio minkštimo spalva įgauna geltoną atspalvį, jaučiamas liekamasis bolivinės balandos skonis.

## Literatūra

1. Struyf N, Verspreet J, Verstrepen KJ, Courtin CM. Investigating the impact of  $\alpha$ -amylase,  $\alpha$ -glucosidase and glucoamylase action on yeast-mediated bread dough fermentation and bread sugar levels. *Journal of Cereal Science*, **75**, 35-44 (2017).

2. Lundkvist H. Enzyme application in baking. *Biozoom* nr. 4 (2007).

3. Iglesias-Puig E, Monedero V, Haros M. Bread with whole quinoa flour and bifidobacterial phytases increases dietary mineral intake and bioavailability. *LWT - Food Science and Technology*, **60**, 71-77 (2015).

4. LST 1442:1996. Duona ir pyrago gaminiai. Akytumo nustatymas. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 1996.

5. Juodeikiene G. ir kt. Wheat Bread with New Extruded Wheat Material, *Food Technology and Biotechnology*, **49**, 502-510 (2011).

# ELEKTROCHROMINIS AMONIO JONŲ JUTIKLIS

Povilas Virbickas<sup>1</sup>, Aušra Valiūnienė<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko g. 24, LT-03225 Vilnius  
[povilas.virbickas@chf.vu.lt](mailto:povilas.virbickas@chf.vu.lt)

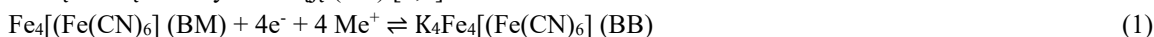
## **Įvadas**

Šio darbo metu Berlyno mėlynasis (BM) buvo elektrochemiškai nusodinamas ant indžiu dopuotu alavo oksidu (IDAO) padengtos stiklo plokštelės (stiklas/IDAO), siekiant sukurti elektrochrominį, amonio jonams atrankų jutiklį. Suformuotu jutikliu (stiklas/IDAO/BM) tirti skirtingos koncentracijos amonio jonų tirpalai, tyrimų metu registruoti stiklas/IDAO/BM jutiklio absorbcijos spektro pokyčiai. Stiklas/IDAO/BM jutiklis pasižymėjo greitu optiniu atsaku į amonio jonų koncentracijos pokyčius bei tiesine priklausomybe ( $R^2 = 0,988$ ) tarp absorbcijos intensyvumo pokyčio ir amonio jonų koncentracijos. Tirtas amonio jonų koncentracijos intervalas - nuo 0,01 iki 0,1 mol l<sup>-1</sup>.

## **Tyrimo objektas**

Elektrochromizmas – tai dėl elektrocheminių reakcijų įvykstantis grįžtamas medžiagų optinių savybių pokytis [1]. Elektrochromizmas sąlyginai retai naudojamas jutiklių kūrime [1], tačiau elektrochromizmo pritaikymas amonio jonų nustatymui buvo intensyviai tiriamas formuojant pereinamųjų metalų oksidų pagrindu veikiančius amonio jonų jutiklius [3]. Elektrochrominių amonio jutiklių formavimui potencialiai gali būti panaudojamas Berlyno mėlynasis (BM) – unikaliomis optinėmis ir elektrochrominėmis savybėmis pasižymintis pigmentas [2, 3], naudojamas elektrochrominių įrenginių formavime [6,7].

Tamsiai mėlynos spalvos Berlyno mėlynasis gali būti grįžtamai elektrochemiškai redukuojamas į savo bespalvę redukuotą formą – Berlyno baltąjį (BB) [6,7]:



Čia Me<sup>+</sup> - NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> arba Rb<sup>+</sup> katijonas [8,6].

Kadangi BM redukcijos reakcijos vyksmui reikalingas metalo katijono ištraukimas į susiformuojančio BB kristalinę gardelę, BM buvo sėkmingai pritaikytas voltamperometriame metalų jonų nustatyme, kurio metu BB buvo pervedamas tarp savo oksiduotos mėlynos (BM) ir redukuotos bespalvės (BB) formų [6,7]. Šiam oksidaciniam virsmui stebėti taip pat gali būti panaudojami ir optiniai metodai.

Siekiant suformuoti efektyvų, daugkartiniam naudojimui tinkamą jutiklį, Berlyno mėlynasis turi pasižymėti grįžtamomis elektrocheminėmis sąvybėmis. Elektrocheminį BM stabilumą ir galimybę būti grįžtamai pervedamam į BB formą užtikrina BM išotinimas K<sup>+</sup> jonais [8]. Šis išotinimas gali būti atliktas taikant ciklinį potencialo skleidimą tarp 0 V ir 0,45 V KCl tirpale [8].

Šio darbo metu indžiu dopuotu alavo oksidu (IDAO) padengta stiklo plokštelė buvo modifikuojama BM sluoksniu. Gautas elektrochrominis jutiklis (stiklas/IDAO/BM) buvo tiriamas skirtingos koncentracijos amonio jonų tirpaluose, nustatant priklausomybes tarp BM optinių savybių (maksimalios absorbcijos bei absorbcijos maksimumą atitinkančio bangos ilgio) ir tirtos amonio koncentracijos. Darbo metu taip pat nagrinėtas stiklas/IDAO/BM jutiklio stabilumas bei pritaikomumas pakartotinių analizių atlikimui.

## **Metodika**

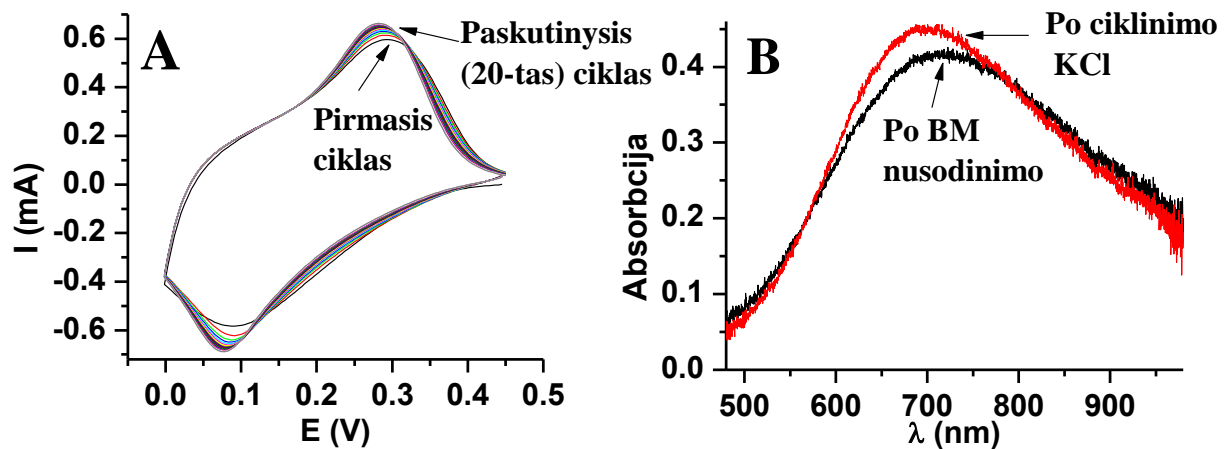
Berlyno mėlynasis nusodinamas ant IDAO padengtos stiklo plokštelės panaudojant ciklinės voltamperometrijos metodą. Dengimas atliekamas iš 1 mM FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O ir 1mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] vandeninio tirpalo.

Nusodinus Berlyno mėlynojo dangą, ji elektrochemiškai stabilizuojama 0,1 M KCl tirpale, cikliška skleidžiant potencialą nuo 0,45 iki 0 V (pagal Ag/AgCl/KCl(sotus.)) 40 mV/s greičiu 20 voltamperinių ciklų. Ciklinimo metu po elektrocheminio nusodinimo gautas Berlyno mėlynasis (Fe<sub>4</sub><sup>3+</sup>[Fe<sup>2+</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>) pervedamas į elektrochemiškai stabilizuotą kalio jonais išotintą BM formą (K<sup>+</sup>Fe<sup>3+</sup>[Fe<sup>2+</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>). Kalio jonais išotintas Berlyno mėlynasis pasižymi didesniu elektrocheminiu stabilumu bei galimybe būti panaudojama atliekant daugkartinius oksidacijos – redukcijos virsmus [8].

Po Berlyno mėlynojo stabilizavimo atliekamas elektrochrominis amonio jonų koncentracijos tyrimas. Tyrimo metu į elektrocheminę celę įmerkiama stiklas/IDAO/BM jutiklis, pagalbinis elektrodas (platinos viela), palyginamasis elektrodas (Ag/AgCl/KCl(sotus)). Tyrimas atliekamas dejonizuotame vandenyje, kadangi visi katijonai interferuoja Berlyno mėlynojo – Berlyno baltojo perėjimui [Error! Bookmark not defined.]. Sulašinus į vandenį norimą kiekį 1 M NH<sub>4</sub>Cl tirpalo (tirtos koncentracijos nuo 0,01M iki 0,1 M), darbiniai elektrodai 5 s suteikiamas 0 V potencialo impulsas, vėliau suteikiamas 0,2 V potencialas ir matuojamas absorbcijos spektras. 0 V potencialo impulsas pasirinktas siekiant užtikrinti, kad amonio jonai įsiterpia į Berlyno mėlynojo kristalinę gardelę, o 0,2 V potencialas pasirinktas todėl, kad yra arti Berlyno mėlynojo redukcijos potencialo (0,18 V (pagal Ag/AgCl/KCl(sotus), nustatyta iš 1 pav.), todėl registruojant absorbcijos spektrus šiame potencialo aiškiai matomi Berlyno mėlynojo absorbcijos spektro pokyčiai.

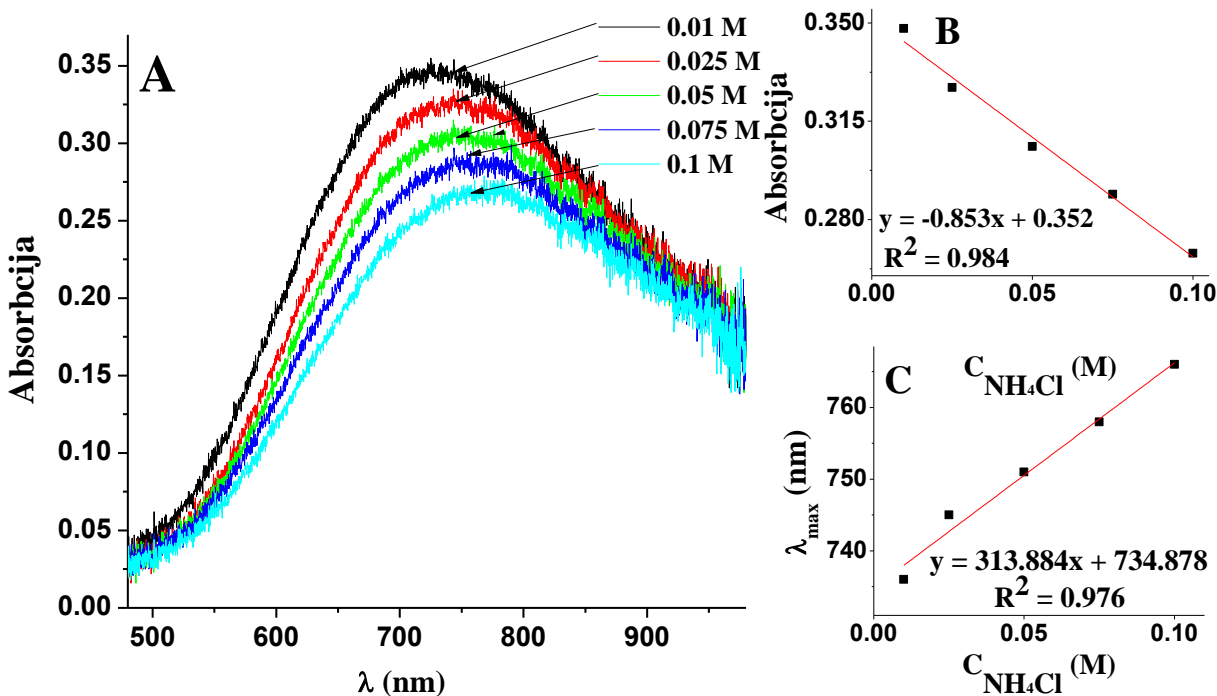
### Rezultatai ir jų aptarimas

Ant IDAO stikliuko elektrochemiškai nusodinus Berlyno mėlynojo dangą, atliktas Berlyno mėlynojo elektrocheminis stabilizavimas. Berlyno mėlynojo stabilizavimo 0,1 M KCl tirpale ciklinės voltamperogramos pateiktos 1 pav A dalyje. Absorbcijos kreivės, išmatuotos prieš ir po Berlyno mėlynojo stabilizavimo KCl tirpale, pateiktos 1 pav B dalyje. Atliekant Berlyno mėlynojo ciklinį stabilizavimą nustatyta, kad Berlyno mėlynojo danga įgauna elektrocheminį stabilumą (nekančias ciklinių voltamperogramų kreivių formas) po šeštojo voltamperinio ciklo (1 A). Stabilizavimo metu taip pat nustatyta, kad, atlikus BM elektrocheminį stabilizavimą, Berlyno mėlynojo absorbcijos intensyvumas padidėjo nuo 0,418 iki 0,449 santykinių absorbcijos vienetų, o absorbcijos maksimumą atitinkantis bangos ilgis ( $\lambda_{max}$ ) pasislinko nuo 720 iki 707 nm.



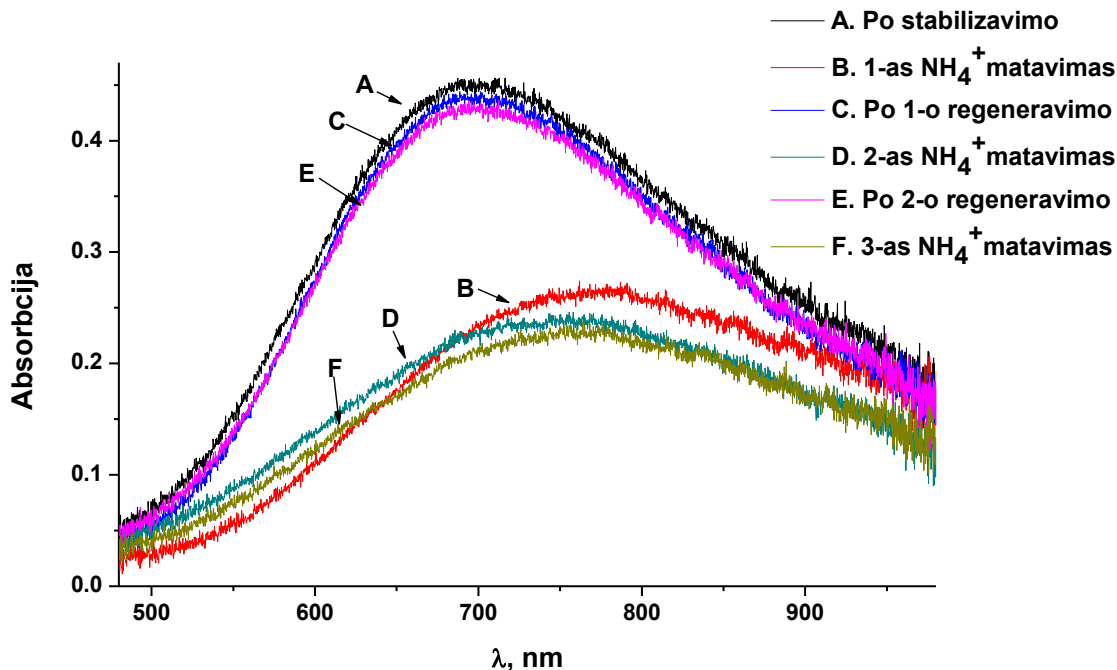
1 pav. Berlyno mėlynojo stabilizavimo 0,1 M KCl tirpale ciklinės voltamperogramos (A) ir absorbcijos kreivės, išmatuotos po Berlyno mėlynojo nusododiniimo ir po Berlyno mėlynojo dangos stabilizavimo kalio chloride (B). Absorbcijos matavimai atlikti 0,1 M KCl tirpale, esant pusiausvyrajam darbinio elektrodo potencialui.

Po elektrocheminio Berlyno mėlynojo stabilizavimo atliktas elektrochrominis amonio jonų koncentracijos nustatymas. 2 pav. pateiktos amonio koncentracijos tyrimo metu gautos absorbcijos kreivės (A dalis), didžiausio Berlyno mėlynojo absorbcijos intensyvumo priklausomybės nuo amonio koncentracijos kreivė (B dalis) ir absorbcijos maksimumą atitinkančio bangos ilgio ( $\lambda_{max}$ ) priklausomybės nuo amonio koncentracijos kreivė (C dalis). Tyrimo metu gauta tiesinė priklausomybė tarp didžiausio Berlyno mėlynojo absorbcijos intensyvumo ir amonio jonų koncentracijos (2 pav. B dalis) bei absorbcijos maksimumą atitinkančio bangos ilgio ( $\lambda_{max}$ ) ir amonio jonų koncentracijos tirpale (2 pav. C dalis).



2 pav. Amonio jonų koncentracijos nustatymo tyrimas. A – Berlyno mėlynojo absorbcijos kreivės, gautos tiriant skirtingos koncentracijos amonio chloride tirpalus. B – maksimalios absorbcijos priklausomybės nuo amonio jonų koncentracijos kreivė. C - absorbcijos maksimumą atitinkančio bangos ilgio ( $\lambda_{max}$ ) priklausomybės nuo amonio koncentracijos kreivė

Siekiant įvertinti Berlyno mėlynojo dangos stabilumą ir pritaikomumą pakartotiniams tyrimams atlikti pakartotiniai 0,1 M amonio jonų koncentracijos matavimai bei atliktos Berlyno mėlynojo dangos regeneravimo procedūros (3 pav.). Atliekant regeneraciją užteko įmerkti amonio koncentracijos tyrimo metu naudotą Berlyno mėlynojo plokštelę į 0,1 M KCl ir suteikti jai 5 s trunkantį 0,2 V potencialą. Regeneracijos tyrimai (A, C, E kreivės, 3 pav.) parodė, kad Berlyno mėlynojo absorbcija po amonio nustatymų keitėsi minimaliai, o pakartotinių amonio koncentracijos nustatymų kreivės (B, D ir F, 3 pav.) skyrėsi neženkliai.



3 pav. Berlyno mėlynojo dangos stabilumo ir pritaikomumo daugkartiniui amonio jonų nustatymui tyrimas. Viršutinės kreivės A (išmatuota po stabilizavimo KCl tirpale, prieš pirmą amonio jonų koncentracijos matavimą), C (išmatuota po pirmo regeneravimo) ir E (išmatuota po 2 regeneravimo) buvo registruojamos 0,1 M KCl tirpale, esant pusiausvyriniam darbinio elektrodo potencialui. Kreivės B (išmatuota pirmojo jonų amonio koncentracijos nustatymo metu), D (išmatuota antrojo nustatymo metu) ir C (išmatuota trečiojo nustatymo metu) buvo registruojamos esant 0,2 V (pagal Ag/AgCl/KCl(konc.) darbinio elektrodo potencialui 0,1 M NH<sub>4</sub>Cl tirpale.

### Išvados

Šio darbo metu sukonstruotas elektrochrominis, amonio jonams atrankus jutiklis stiklas/IDAO/BM pasižymi tiesine priklausomybe ( $R^2 = 0,984$  tiriant absorbcijos intensyvumo pokyčius,  $R^2 = 0,976$  tiriant bangos ilgio maksimumo pokyčius) tarp amonio jonų koncentracijos tirpale bei jutiklio optinių savybių (absorbcijos intensyvumo ir/arba absorbcijos maksimumą atitinkančio bangos ilgio pokyčio) amonio jonų koncentracijų intervale nuo 0,01 M iki 0,1 M. Jutiklis stiklas/IDAO/BM taip pat pasižymi pritaikomumu daugkartiniam amonio jonų nustatymui, todėl yra potencialiai tinkamas tęstinei amonio jonų analizei.

### Literatūra

1. M. A. Habīb. Electrochromism. *Electrochemistry in Transition* pp 51-62.
2. M.A. Deshmukh, M. Gicevicius, A. Ramanaviciene, M.D. Shirsat, R. Viter, A. Ramanavicius, Hybrid Electrochemical/Electrochromic Cu(II) Ion Sensor Prototype Based on PANI/ITO-Electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2017, 248, pp 527–535.
3. C.G. Grandqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, 1995
4. S. Demiri, M. Najdoski, J. Velevska. A simple chemical method for deposition of electrochromic Prussian blue thin films. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46 (12), pp 2484-2488.
5. Mike Ware. Prussian Blue: Artists' Pigment and Chemists' Sponge. *J. Chem. Educ.*, 2008, 85 (5), p 612
6. D. Moscone, D. D'Ottavi, D. Compagnone, G. Palleschi. Construction and Analytical Characterization of Prussian Blue-Based Carbon Paste Electrodes and Their Assembly as Oxidase Enzyme Sensors. *Analytical Chemistry*, 2001, 73 (11).
7. Lin-Ch iChen, Kuo-Chuan Ho. Design equations for complementary electrochromic devices: application to the tungsten oxide–Prussian blue system. *Electrochimica Acta*, 2001, 46, (13–14), pp 2151-2158.

8. Jeronimo Agrisuelas, Jose Juan García-Jareño, David Gimenez-Romero, Francisco Vicente. Insights on the Mechanism of Insoluble-to-Soluble Prussian Blue Transformation. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, 156 (10), pp 149-156.
9. Arkady A. Karyakin. Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications. *Electroanalysis* 2001, 13, No. 10.
10. Karyakin, E. E. Karyakina, L. Gorton. On the mechanism of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction at Prussian Blue modified electrodes. *Electrochemistry Communications*, 1999, 1, pp 78–82.
11. H. Dassel, A. Dostal, F. Scholz. Hexacyanoferrate-based composite ion-sensitive electrodes for voltammetry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 355, pp 21-28.
12. M. Hermes, F. Scholz. The electrochemical determination of ammonium based on the selective inhibition of the low-spin iron(II)/(III) system of Prussian blue. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1997, 1, pp 215-220.
13. D. Gimenez-Romero, P. R. Bueno, J. J. Garcia-Jareno, C. Gabrielli, H. Perrot, F. Vicente. Mechanism for Interplay between Electron and Ionic Fluxes in K<sub>i</sub>Fe<sub>k</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>l</sub>·mH<sub>2</sub>O Compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, pp 2715-2722.

# NAUJŲ 3-PAKEISTŲ 1-ARIL-5-OKSOPIROOLIDINŲ SINTEZĖ IR SAVYBĖS

Šarūnas Žukauskas, Vytautas Mickevičius

Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Organinės chemijos katedra  
Radvilėnų pl. 19, LT-50270 Kaunas, Lietuva  
[s.zukauskas@ktu.edu](mailto:s.zukauskas@ktu.edu)

## Įvadas

Naujų biologiškai aktyvių junginių nuolatinė paieška ir sintezė yra aktuali problema daugeliui šalių. Ypač didelis dėmesys skiriamas azotą turintiems heterocikliniams junginiams, kuriems būdingas antimikrobinis, fungicidinis, analgetinis, raminamasis, priešvėžinis ir kt. poveikis, sintezei ir tyrimams. Karboksirūgštys ir jų dariniai plačiai naudojami penkianarių, šešianarių azotą turinčių heterociklinių junginių su vienu, dviem ar trimis azoto atomais cikle sintezėje. Šiame darbe naujų azolų sintezei buvo pasirinkta 1-(4-chlorfenil)-5-oksopiroolidin-3-karboksirūgštis, jos dariniai tikintis, kad susintetinti junginiai galėtų pasižymėti biologiniu aktyvumu.

Darbo tikslas - iš 3-karboksi-1-(4-chlorfenil)-5-oksopiroolidino susintetinti įvairiai pakeistas azolų fragmentus turinčias heterociklines sistemas, galinčias pasižymėti biologiniu aktyvumu.

## Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimo objektas buvo 3-karboksi-1-(4-chlorfenil)-5-oksopiroolidino darinių sintezė. Darbo metu atlikta jo darinių sintezė ir gautų junginių struktūros patvirtinimo analizė.

Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektrai rašyti *Bruker Avance III* ( $^1\text{H}$  400 MHz,  $^{13}\text{C}$  101 MHz) spektrometru. Vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS). Cheminiai poslinkiai  $\delta$  skalėje išmatuoti milijoninėmis dalimis (m.d.). Junginių spektrinė analizė atlikta dimetilsulfoksido (DMSO- $d_6$ ) tirpaluose.

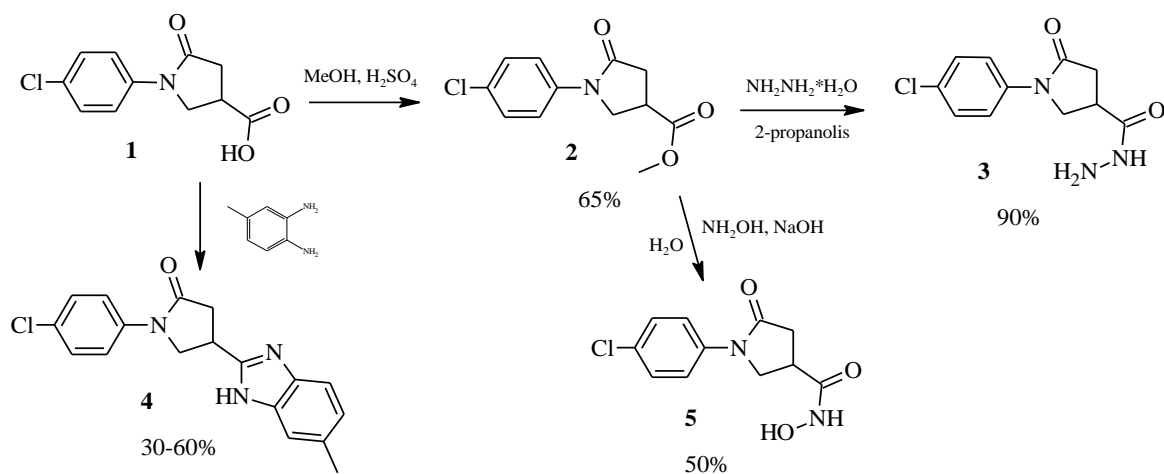
IR spektrai rašyti spektrometru *PERKIN ELMER Spectrum 100 FT-IR* (KBr tabl.).

Junginių masės spektrai užrašyti *Bruker Daltonics – maXis 4G* spektrometru.

Lydomosi temperatūros nustatytos atvirame kapiliare. Reagentai pirkti iš "Sigma-Aldrich" firmos. Reakcijų eiga ir gautų produktų grynumas stebėti plonasluoksnės chromatografijos būdu, naudojant *Merc Silica gel 60 F<sub>254</sub>* plokšteles. Plokštelės ryškintos ultravioletine šviesa ( $\lambda = 254$  nm ir 366 nm).

## Rezultatai ir jų aptarimas

Pradinis junginys **1** buvo susintetintas (žr. 1 pav.) pagal literatūroje aprašytą metodiką [1], 4-chloranilinui reaguojant su itakono rūgštimi vandenyje. Gauta piroolidinkarboksirūgštis **1** buvo virinama su metanoliumi, esant mišinyje katalitiniam sieros rūgšties. Šios reakcijos metu susidaręs metilesteris **2** hidrazinhidrato poveikyje 2-propanolyje transformuotas į atitinkamą rūgšties hidrazidą **3**.

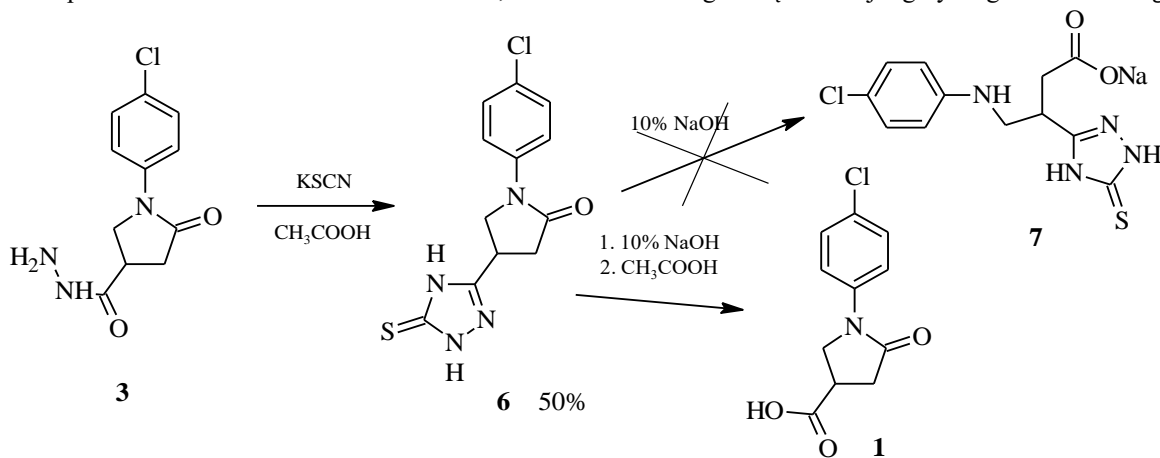


1 pav. Įvairių 3-pakeistų-1-(4-chlorfenil)-5-oksopirolidinonų darinių sintezės schema

Abu šie junginiai taip pat buvo susintetinti pagal žinomą metodiką [2], ir panaudoti naujiems literatūroje neaprašytiems 3-pakeistiems-1-(4-chlorfenil)-5-oksopirolidinonams gauti.

Iš metilesterio **2** veikiant jį hidroksilaminu susintetinta hidroksamo rūgštis **5** (žr. 1 pav.). Reakcija buvo vykdoma ištirpinant esterį **2** hidroksilamino hidrochlorido ir 10% vandeninio natrio šarmo tirpale 5°C temperatūroje, ir toliau reakcija vykdoma maišant 6 valandas 50°C temperatūroje. Produktas **5** išskirtas, atvėsusį reakcijos mišinį parūgštinant praskiesta druskos rūgštimi iki pH=6 ir nufiltruojant susidariusias nuosėdas.

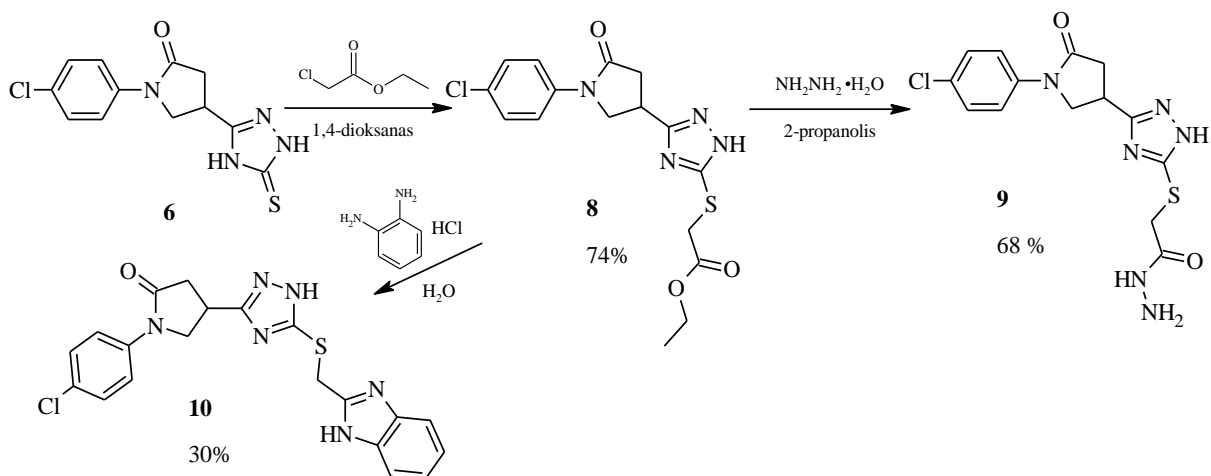
Benzimidazolo fragmentą turintis junginys **4**, gautas dviem būdais (žr. 1 pav.). Phillips'o metodu - karboksirūgštis **1** su 3,4-diaminotoluenu druskos rūgšties tirpale, mišinį virinant 48h, 30% išeiga, tuo tarpu sulydant minėtus komponentus 170°C 2 h ir dar 230°C 30 min., benzimidazolo fragmentą turintis junginys **4** gautas 60% išeiga.



2 pav. 3-Hidrazinokarbonil-1-(4-chlorfenil)-5-oksopirolidino reakcija su kalio tiocianatu

Kitame darbo etape hidrazidas **3** panaudotas 1,2,4-triazolui **6** gauti (žr. 2 pav.). Hidrazidui **3** reaguojant su kalio tiocianatu 30% acto rūgštyje susintetintas ciklinis junginys (**6**) 1-(4-chlorfenil)-4-(5-tiokso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-3-il)pirolidin-2-onas. Iš jo buvo norima gauti  $\gamma$ -aminorūgštį **7**, atidarant piperidino žiedą, veikiant jį 10% vandeniniu natrio šarmo tirpalu ir neutralizuojant gautą druską praskiesta acto rūgštimi. Susintetinta  $\gamma$ -aminorūgštis būtų panaudota tolimesnei junginių sintezei, tačiau tokiomis sąlygomis įvyko 1,2,4-triazolo **6** hidrolizė iki pradinės rūgšties **1**. Tolimesniame etape atsižvelgus į **6** junginio stabilumą buvo ištirtos jo cheminės savybės.

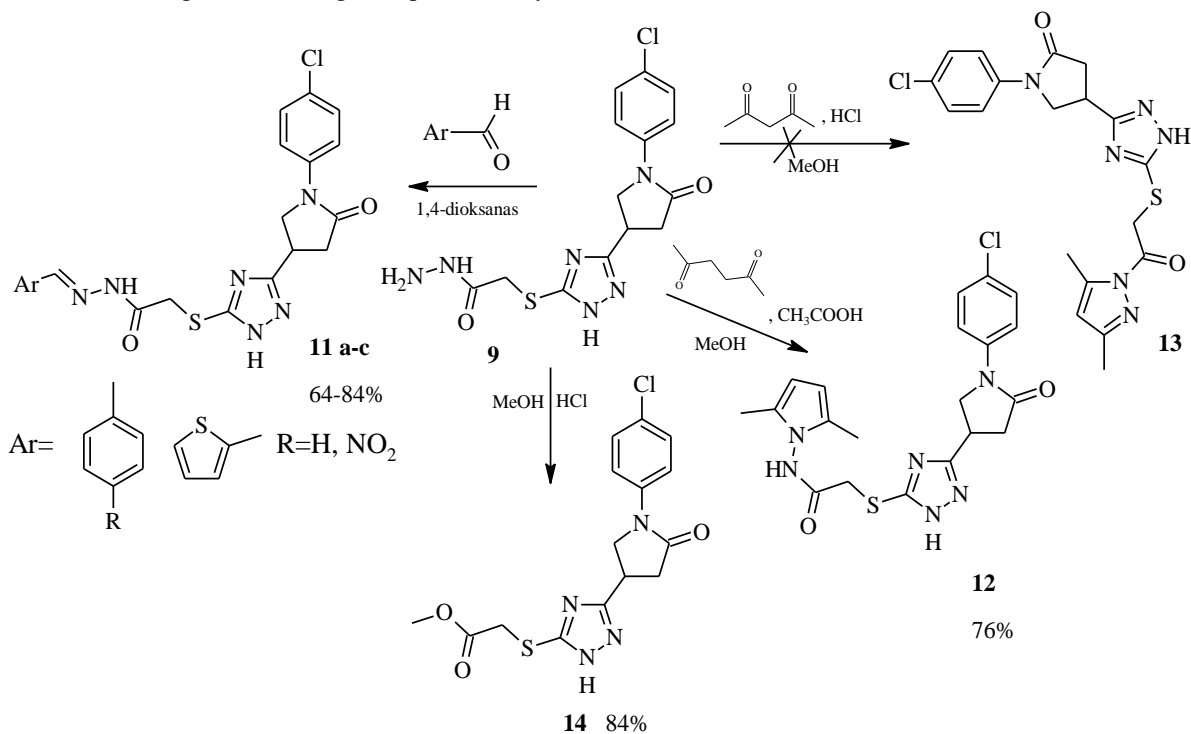
Nustatyta, kad 1,2,4-triazolas **6** alkilavimo reakcijoje (žr. 3 pav.) su etilchloracetatu 1,4-dioksane, sudaro esterį **8**, kuris iš reakcijos mišinio išskirtas atvėsusį mišinį praskiedžiant vandeniu. Gautas esteris **8** toliau panaudotas hidrazidui **9** ir benzimidazolui **10** gauti.



**3 pav.** Įvairių 3-pakeistų-1-(4-chlorfenil)-5-oksopirolidinonų darinių sintezės schema

Hidrazidas **9** susintetintas esterį **8** virinant jį su hidrazinmonohidratu 2-propanolyje 4 valandas, produktas iš reakcijos mišinio išsiskristaluoja mišiniui atvėsus. Benzimidazolo darinys **10** susintetintas esteriumi **8** reaguojant su *o*-fenilendiaminu praskiestoje 10% druskos rūgštyje mišinio virimo temperatūroje 24h. Iš pradžių rūgščioje terpėje esterio grupė hidrolizuojasi iki karboksirūgšties ir alkoholio, o gauta karboksirūgštis Phillips' o metodu kondensacijos reakcijoje su *o*-fenilendiaminu sudaro benzimidazolo fragmentą turintį junginį **10**. Iš reakcijos mišinio junginys **10** išskirtas atvėsusį mišinį praskiedžiant vandeniu ir nufiltruojant susidariusias nuosėdas.

Ištirtos hidrazido **9** kondensacijos reakcijos su diketonais: 2,4-pentandionu ir 2,5-heksandionu (žr. 4 pav.). Nustatyta kad, reaguojant hidrazidui **9** su 2,5-heksandionu metanolyje ir reakcijos mišinyje atitinkamai esant kataliziniam acto rūgšties kiekiui, gautas pirolo darinys **12**.



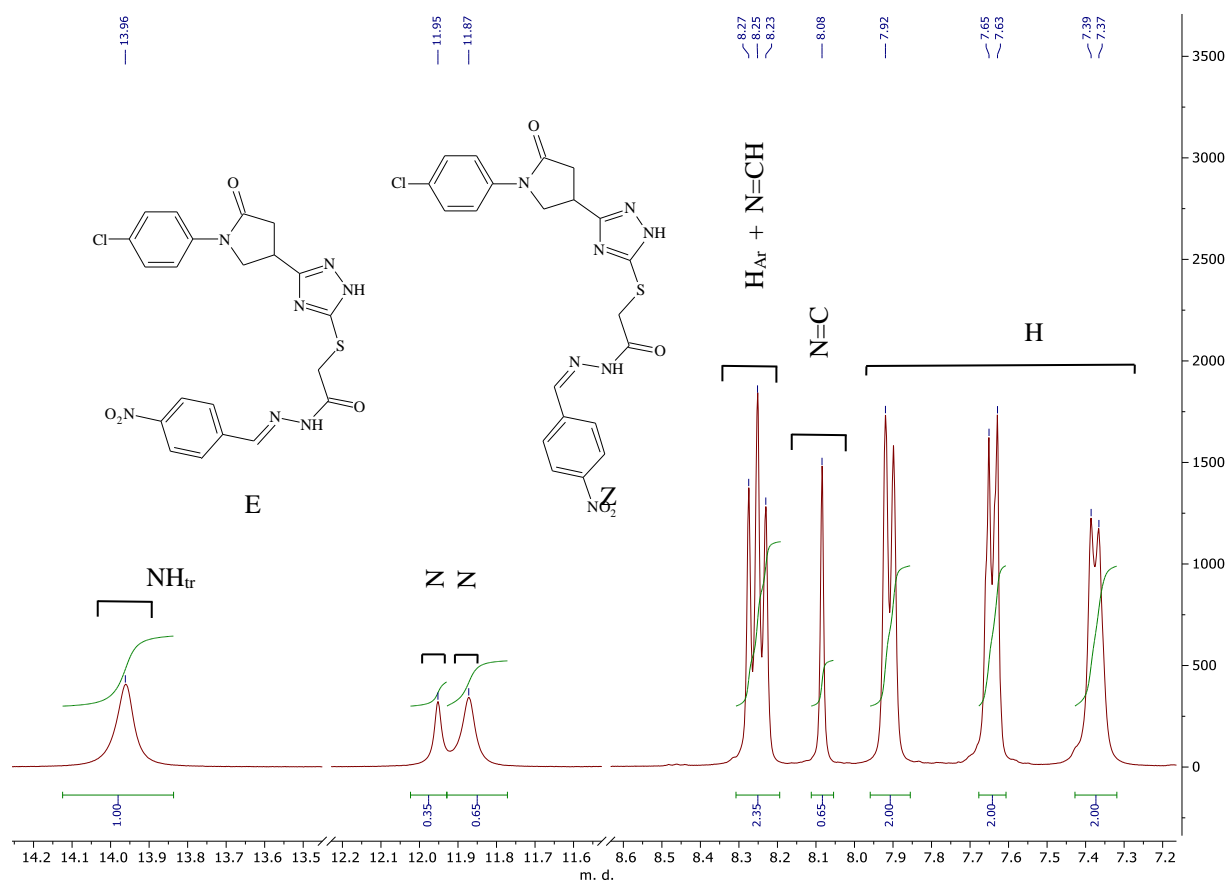
**4 pav.** ((3-(1-(4-chlorfenil)-5-oksopirolidin-3-il)-1*H*-1,2,4-triazol-5-il)sulfanil)etanhidrazido (**9**) reakcijos su karbonilniais junginiais

Iš literatūros [2] žinoma, kad, vykstant hidrazidų reakcijoms su 2,4-pentandionu, mišinyje esant katalitiniams druskos rūgštis kiekiai, molekulėje suformuojamas pirazolo žiedas. Šiame darbe hidrazidą **1** veikiant 2,4-pentandionu metanolyje, esant druskos rūgštis, gautas, ne kaip tikėtasi, pirazolo ciklą turintis darinys **13**, o esteris **14** (žr. 4 pav.).

Esterio **14** susidarymą galima būtų pagrįsti tuo, kad stiprioje rūgštinėje aplinkoje hidrazidas **9** skilo ir susidarė aktyvus acilradikalas, sureagavęs su tirpikliu [4, 5].

Kitame darbo etape atlikta hidrazido **9** kondensacija (žr. 4 pav.) su aromatiniais aldehidais – benzaldehidu, 4-ntiobenzaldehidu ir 2-tiofenkarbaldehidu. Nustatyta, kad šių reakcijų metu susidarė ((3-(1-(4-chlorfenil)-5-oksopirolidin-3-il)-1*H*-1,2,4-triazol-5-il)sulfanil)-*N'*-(aril-metiliden)etanhidrazidai **11 a–c**. Junginių **11 a–c** <sup>1</sup>H BMR spektruose, palyginti su pradinio junginio **9** spektru, nėra aminogrupei būdingo singlito, papildomai atsiranda aromatiniais protonams būdingų signalų, bei silpniesniuose laukuose stebimi NH ir N=CH fragmento protono signalai dviejų linijų rinkiniais ir tai rodo, kad šie junginiai DMSO-d<sub>6</sub> tirpale egzistuoja E/Z izomerų pavidalu. Panašios struktūros junginiai ir jų izomerizacija aprašytos literatūros šaltiniuose [2,3].

Pavyzdžiui, junginio **11 c** <sup>1</sup>H BMR spektre (žr. 5 pav.) DMSO-d<sub>6</sub> tirpale dėl suvaržyto sukimosi apie amidinį ryšį NH ir N=CH grupių protonų smailės stebimos dviem paskaidytais singletais: NH – ties 11,87 ir 11,95 m. d., o N=CH – Z izomero singletas stebimas ties 8,08, o E izomero protonas stebimas kartu su dvejais aromatiniais protonais intervale 8,19 – 8,31 m. d. Z/E izomerų santykis DMSO-d<sub>6</sub> tirpale yra 0,65 : 0,35. Kadangi Z izomerą atitinkanti linija yra labiau ekranuota ir visada yra stebima stipresniame magnetiniame lauke, galima teigti, kad šiuo atveju vyrauja Z izomeras.



5 pav. Hidrazono **11 c** <sup>1</sup>H BMR spektro fragmentas (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz)

## Išvados

1. Ištirta 3-hidrazinokarbonil-1-(4-chlorfenil)-5-oksopirolidino reakcija su kalio tiocianatu ir nustatyta kad jos metų susidaro 1-(4-chlorfenil)-4-(5-tiokso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-3-il)pirolidin-2-onas, kuris yra stabilus rūgštinėje, bet nestabilus šarminėje terpėje.

2. Ištirtos junginio **6** cheminės savybės ir nustatyta, kad reaguojant su etilchloracetatu susidaro etil ((3-(1-(4-chlorfenil)-5-oksopirolidin-3-il)-1*H*-1,2,4-triazol-5-il)sulfanil)acetatas, kurį paveikus hidrazinu susintetintas ((3-(1-(4-chlorfenil)-5-oksopirolidin-3-il)-1*H*-1,2,4-triazol-5-il)sulfanil)etanhidrazidas

3. Atliktos kai kurios ((3-(1-(4-chlorfenil)-5-oksopirolidin-3-il)-1*H*-1,2,4-triazol-5-il)sulfanil)etan-hidrazido cheminės transformacijos ir nustatyta, kad jam reaguojant su 2,5-heksandionu, susidaro heterociklinis pirolo junginys, tuo tarpu reakcijoje su aldehidais gaunami atitinkami hidrazonai., kurie DMSO-d<sub>6</sub> tirpale dėl suvaržyto sukimosi apie amidinį ryšį egzistuoja *Z/E* mišinių pavidalu, vyraujant *Z* izomerui.

## Literatūra

1. Pataysh, P. L.; Sparrow, E.; Gathe, F.C. The reaction of itaconic acid with primary amines. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72 (3), p. 1415-1416.
2. Ž. Žirgulevičiūtė, R. Vaickelionienė, I. Jonuškienė, K. Anusevičius, V. Mickevičius, 1-(4-Hidroksifenil)-5-oksopirolidin-3-karboksirūgšties darinių sintezė ir antibakterinis aktyvumas. *Cheminė technologija*. 2014. Vol. 65. Nr. 1. p. 27–36.
3. G. Toliušytė, K. Anusevičius, V. Mickevičius. Naujų 2-{2-[1-(4-bromfenil)-5-oksopirolidin-3-il]-1*H*-benzimidazol-1-il}acto rūgšties hidrazido darinių sintezė. *Cheminė technologija*. 2016. Vol. 67. Nr. 1. p. 77–85.
4. Amos R. I. J., Gourlay B. S., Yates B. F., Schiesser C. H., Lewis T. W., Smith J. A. Mechanistic investigation of the oxidation of hydrazides: implications for the activation of the TB drug isoniazid. *Org. Biomol. Chem.*, 2013. Vol. 11. P. 170–176.
5. Braslau R., Anderson M. O., Rivera F., Jimenez A., Haddad T., Jonathan R. Acyl hydrazines as precursors to acyl radicals. *Tetrahedron*. 2002. Vol. 58. N 27. P. 5513– 5523.

# Kukurūzų, ryžių ir bolivinių balandų miltų įtaka biskvitų be glitimo kokybei

Diana Žaliaduonytė, Dalia Čižeikienė

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT – 50254 Kaunas  
[diana.zaliaduonyte@ktu.edu](mailto:diana.zaliaduonyte@ktu.edu)

## Įvadas

Šiuo metu didėja produktų be glitimo asortimentas. Dėl geresnių medicininių tyrimo metodų vis daugiau žmonių diagnozuojama celiakija [1]. Celiakija – autoimuninė liga, ja serga tie kurie turi genetinį polinkį šiai ligai. Celiakiją sukelia T ląstelių uždegiminis atsakas kviečių baltymui gliadinui, rugių – sekalinui ir miežių – hordeinui. Bendrai šie baltymai vadinami glitimu. Tad žmonės, sergantys celiakija, netoleruoja kviečių, rugių, miežių ir jų gaminių [2]. Kuriant produktus be glitimo didžiausias iššūkis yra surasti alternatyvą glitimui. Pagrindiniai glitimo baltymai – gliuteninas ir gliadinas – atsakingi už tešlos reologines savybes, tokias kaip klampumas, sukibimas, elastingumas. Gaminant produktus celiakija sergantiems žmonėms būtina visiškai eliminuoti glitimą [3]. Be glitimo yra pavyzdžiui ryžių, kukurūzų, sorų miltai. Taip pat dažnai naudojami burnočio, grikių ir bolivinių balandų miltai. Dažniausiai naudojami kelių skirtingų miltų be glitimo mišiniai [1].

Darbo tikslas - nustatyti kukurūzų, ryžių ir bolivinių balandų miltų įtaką biskvito be glitimo kokybei ir juslinėms savybės.

## Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimų metu buvo naudoti biskvitai, kepti pagal skirtingas receptūras Pirmojo etapo metu kepti biskvitai su skirtingu ksantano dervos kiekiu. Antro etapo metu kukurūzų miltai keisti ryžių miltais, o trečiojo etapo metu kepti biskvitai su skirtingu bolivinių balandų miltų kiekiu. Receptūros pateiktos 1 lentelėje. Visi biskvitai kepti 40 minučių 180 °C temperatūroje padinėje kepimo krosnyje (MIWA, Vokietija).

4 lentelė. Biskvitų receptūros

I tyrimo etapas					
Žaliavos, g	Receptūros variantai				
	I	II	III	IV	V
Kukurūzų miltai	100	80	50	30	0
Ryžių miltai	0	20	50	70	100
Cukrus	100	100	100	100	100
Druska	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Kiaušinio tryniai	60	60	60	60	60
Kiaušinio baltymai	144	144	144	144	144
Ksantano derva	1	1	1	1	1

II tyrimo etapas				
Žaliavos, g	Receptūros variantai			
	I	II	III	IV
Ryžių miltai	100	90	80	70
Cukrus	100	100	100	100
Druska	1,5	1,5	1,5	1,5
Kiaušinio tryniai	60	60	60	60
Kiaušinio baltymai	144	144	144	144
Ksantano derva	1	1	1	1
Bolivinių balandų miltai	0	10	20	30

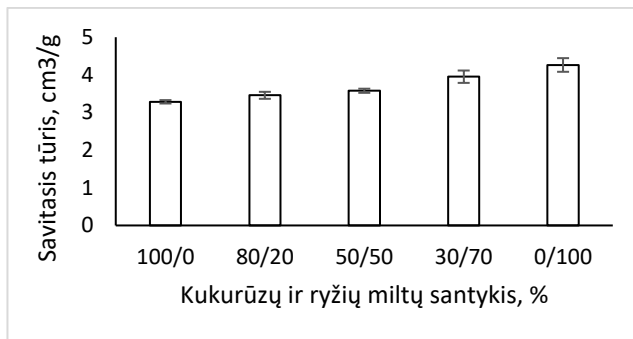
Biskvitų gamybos etapai:

1. Kiaušiniai nuplaunami, kiaušinio baltymas atskiriamas nuo trynio, trynys sumaišomas su cukrumi.
2. Miltai persijojami ir sumaišomi su druska, ksantano derva ir/arba maltomis bolivinės balandos sėklomis (tik gaminant pagal trečią receptūrą).
3. Kiaušinių baltymai plakami 3 minutes.
4. Į trynių masę dedamas šaukštas miltų ir šaukštas išplaktų baltymų ir atsargiai maišoma iki vientisos masės, taip kartojama kol sudedami visi miltai ir baltymai.
5. Tešla pilama į skardą ir kepama 180 °C įkaitintoje orkaitėje 40 minučių.
6. Iškepti biskvitai atvėsunami kambario temperatūroje.

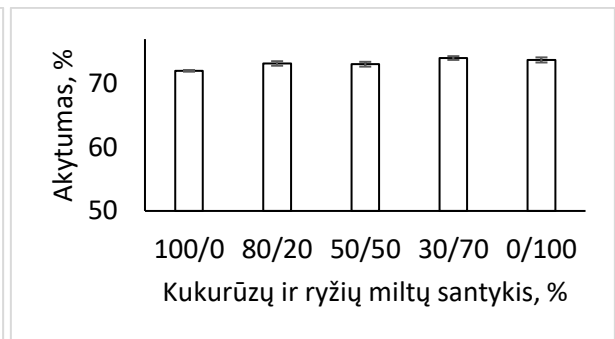
Tiriamų biskvitų kokybės rodikliai nustatyti, praėjus 24 val. po kepimo. Biskvito savitasis tūris apskaičiuotas pagal išstumtą sorų kruopų tūrį, kuris išmatuotas matavimo cilindru. Masei nustatyti kepiny pasvertas elektroninėmis svarstyklėmis 0,01g tikslumu. Minkštimo akytumas nustatytas Žuravliovo prietaisu pagal LST 1442:1996 [4]. Drėgmės kiekis nustatytas 1-2 gramų biskvito gabalėlius džiovinant 105 °C temperatūroje iki pastovios masės (0,001 gramo tikslumu). Juslinių savybių vertinimas atliktas, vertinant minkštimo spalvą, akytumą, drėgnumą, tamprumą, trapumą, lipnumą, saldumą, kukurūzų skonį, ryžių skonį, skonio intensyvumą, bendrą gaminio priimtinumą.

## Rezultatai ir jų aptarimas

Tyrimo metu nustatyta ryžių ir kukurūzų miltų įtaka kepinio savitajam tūriui, rezultatai pateikti 1 paveiksle. Didinant ryžių miltų dalį kepinyje didėjo ir kepinio savitasis tūris. Taip pat buvo nustatyta ryžių ir kukurūzų miltų įtaka kepinio akytumui, rezultatai pateikti 2 paveiksle. Ryžių miltai šiek tiek padidino biskvito akytumą. Didžiausias akytumas buvo gautas naudojant 70 % ryžių ir 30 % kukurūzų miltų.

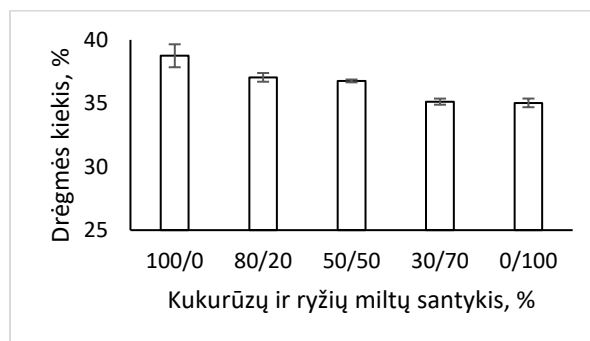


1 pav. Ryžių ir kukurūzų miltų įtaka biskvito be gliutimo savitajam tūriui



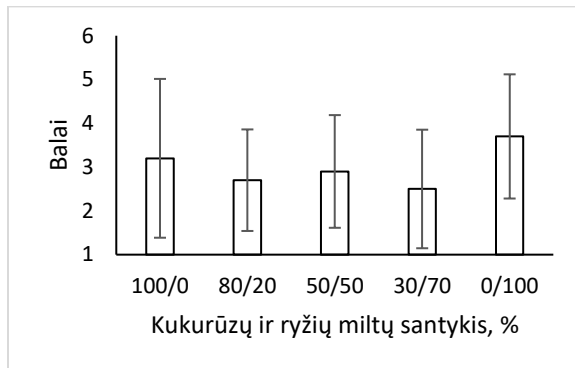
2 pav. Ryžių ir kukurūzų miltų įtaka biskvito akytumui

Ryžių ir kukurūzų miltų įtaka kepinio drėgmeniui pateikta 3 paveiksle. Didėjant ryžių miltų daliai kepinyje, kepinio drėgmės kiekis mažėjo.

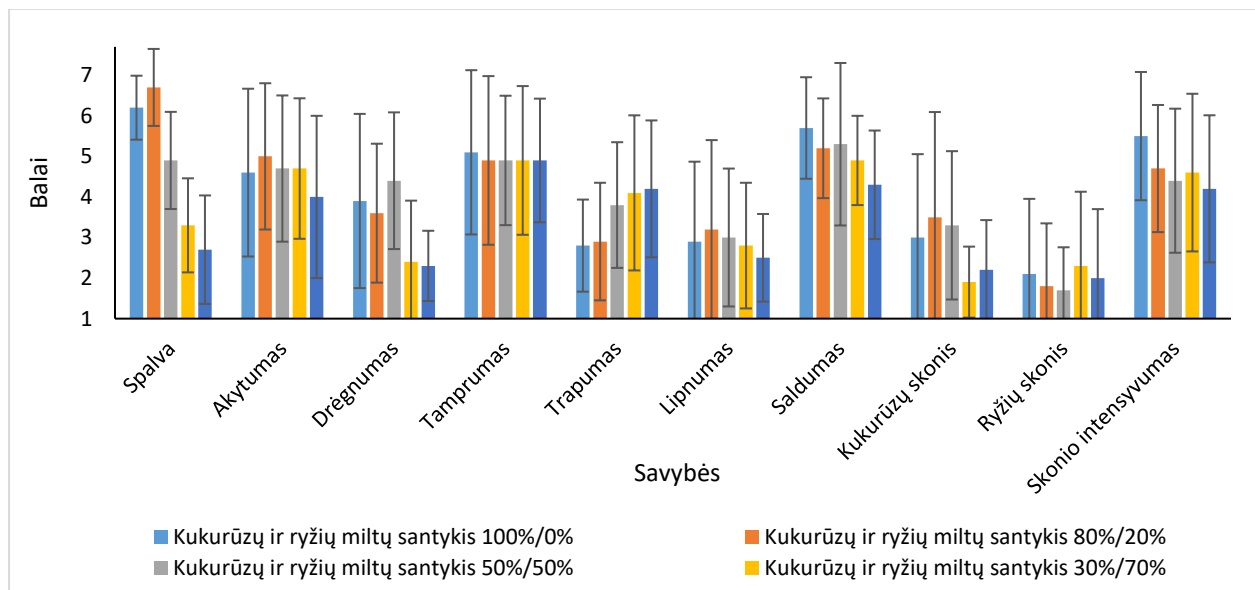


1 pav. Ryžių ir kukurūzų miltų įtaka kepinio drėgmeniui

Atlikus juslinį vertinimą nustatyta ryžių ir kukurūzų miltų įtaka biskvito be glitimo juslinėms savybėms, rezultatai pateikti 4 ir 5 paveiksluose. Jusliškaai priimtinausi buvo biskvitai pagaminti iš 100 % kukurūzų ir iš 100 % ryžių miltų. Kukurūzų miltai suteikė gaminiui intensyvesnį skonį, spalva buvo geltonesnė. Gaminys pagamintas iš 100 % ryžių miltų nebuvo tokio intensyvaus skonio, jis buvo šviesesnės spalvos.

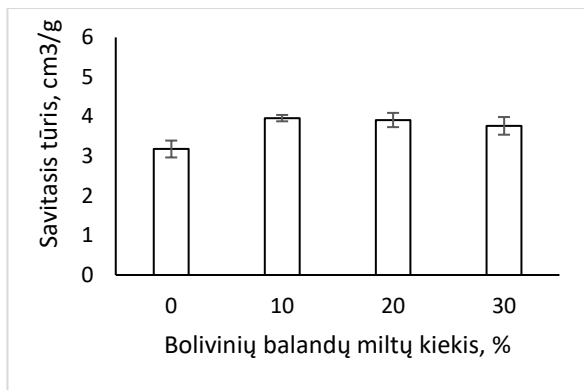


2 pav. Miltų įtaka bendram biskvitų priimtinumui

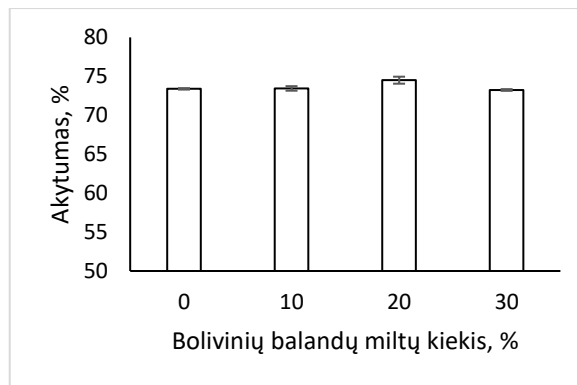


3 pav. Ryžių ir kukurūzų miltų įtaka biskvito be glitimo juslinėms savybėms

Nustatyta bolivinių balandų miltų įtaka biskvito savitajam tūriui, rezultatai 6 paveiksle. Pridėjus bolivinių balandų miltų padidėjo kepinio savitasis tūris. Mokslinėje literatūroje taip pat teigiama, kad pakeitus ryžių ir kukurūzų miltus bolivinių balandų miltais galima padidinti duonos savitąjį tūrį 33 % [5]. Buvo nustatyta bolivinių balandų miltų įtaka akytumui, rezultatai pateikti 7 paveiksle. Bolivinių balandų miltai neturėjo reikšmingos įtakos akytumui.

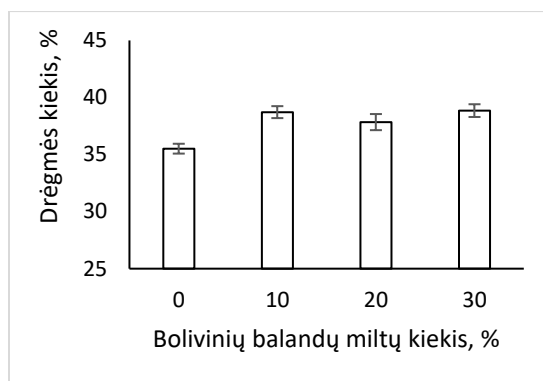


**6 pav.** Bolivinių balandų miltų įtaka biskvito savitajam tūriui



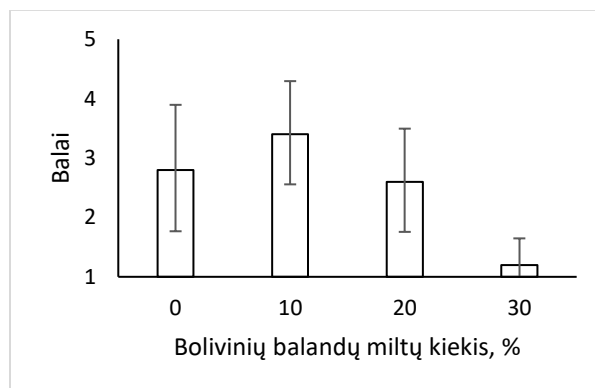
**7 pav.** Bolivinių balandų sėklų priedo įtaka biskvito akytumui

Bolivinių balandų miltų įtaka biskvito drėgmei pateikta 8 paveiksle. Bolivinių balandų miltai nežymiai padidino biskvitų drėgmės kiekį. Pridėjus 30 % bolivinių balandų miltų biskvito drėgmės kiekis padidėjo 9,4 %, lyginant su kontroliniu gaminiu.

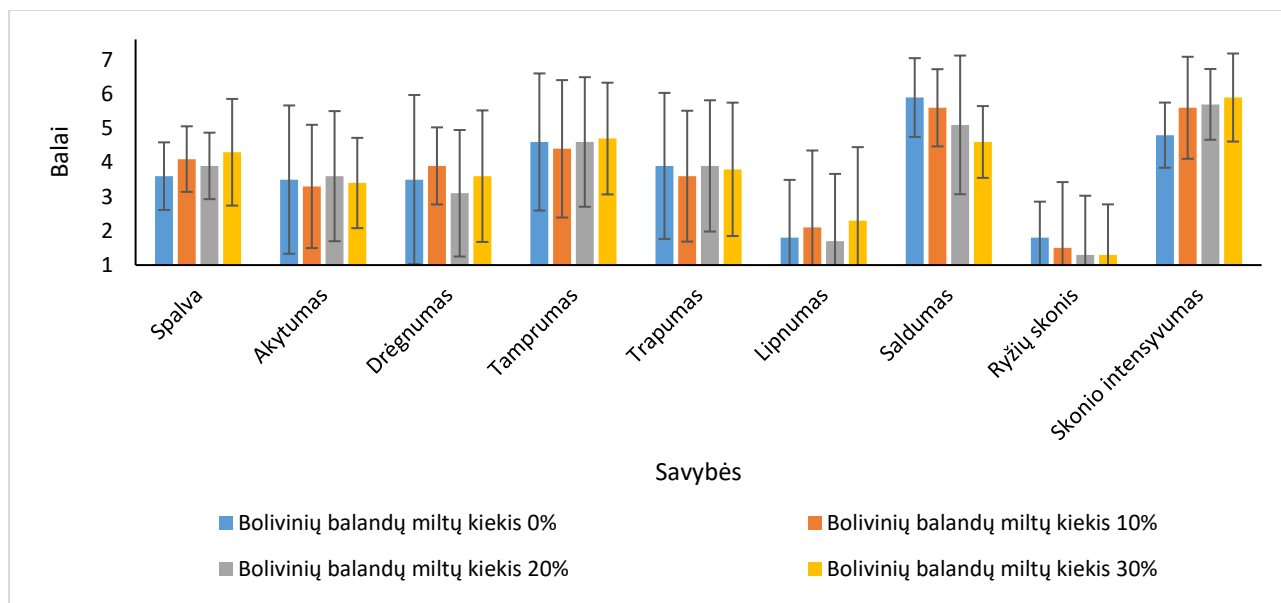


**4 pav.** Bolivinių balandų miltų įtaka biskvito drėgmei

Įvertinta bolivinių balandų miltų įtaka biskvito juslinėms savybėms, rezultatai pateikti 9 ir 10 paveiksluose. Dėl bolivinių balandų miltų kepiniai buvo tamsesni, juose mažiau jautėsi saldumas. Bolivinių balandų miltai suteikė specifinį skonį, kuris ne visiems buvo priimtinas. Vertintojams labiausiai patiko biskvitas, kuriame buvo 10 % bolivinių balandų miltų.



**5 pav.** Bolivinės balandos miltų kiekio įtaka bendram biskvitų priimtinumui



6 pav. Bolivinių balandų miltų įtaka biskvito juslinėms savybėms

### Išvados

1. Keičiant kukurūzų miltus ryžių miltais, didėja biskvito be glitimo savitasis tūris ir akytumas, mažėja drėgmės kiekis. Biskvitas iš kukurūzų miltų yra geltonesnės spalvos ir intensyvesnio skonio lyginant su biskvitu iš ryžių miltų.
2. Bolivinių balandų miltai didina biskvito savitąjį tūrį ir drėgmės kiekį. Naudojant bolivinių balandų miltus gaunami tamsesnės spalvos biskvitai, juose mažiau jaučiasi saldumas.

### Literatūra

1. HOUBEN, Andreas, Agnes HÖCHSTÖTTER, Thomas BECKER. Possibilities to increase the quality in gluten-free bread production: An overview. *European Food Research and Technology*. [interaktyvus]. 2012, 235, 195-208 [žiūrėta 2019-01-17]. Prieiga per: doi: [10.1007/s00217-012-1720-0](https://doi.org/10.1007/s00217-012-1720-0)
2. STOVEN, Samantha, Joseph A. MURRAY, Eric MARIETTA. Celiac Disease: Advances in Treatment via Gluten Modification. *Clinical Gastroenterology and Hepatology* [interaktyvus]. 2012, 10, 859-862 [žiūrėta 2019-01-17]. ISSN 1542-3565. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cgh.2012.06.005>.
3. JNAWALI Prakriti, Vikas KUMAR, Beenu TANWAR. Celiac disease: Overview and considerations for development of gluten-free foods. *Food Science and Human Wellness* [interaktyvus]. 2016, 5, 169-176 [žiūrėta 2019-01-17]. ISSN 2213-4530. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2016.09.003>.
4. LST 1442:1996. Duona ir pyrago gaminiai. Akytumo nustatymas. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 1996.
5. ELGETI Dana, Sebastian D. NORDLOHNE, Maike FÖSTE, Marina BESL, Martin H. LINDEN, Volker HEINZ, Mario JEKLE, Thomas BECKER. Volume and texture improvement of gluten-free bread using quinoa white flour, *Journal of Cereal Science* [interaktyvus]. 2014, 59, 41-47 [žiūrėta 2019-01-17]. ISSN 0733-5210. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2013.10.010>.

# EXPLORING REACTION PATHWAYS AND EXPLAINING SITE-SELECTIVITY OF 1,3-DIPOLAR CYCLOADDITIONS TO PORPHOLACTONES FROM THE FIRST PRINCIPLES

Gustautas Snarskis<sup>1</sup>, Jonas Žurauskas<sup>2</sup>, Augusto Costa Tomé<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Applied Chemistry, Vilnius University, Lithuania

<sup>2</sup> Department of Organic Chemistry, Vilnius University, Lithuania

<sup>3</sup> Department of Chemistry and QOPNA, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

[gustautas.snarskis@chf.stud.vu.lt](mailto:gustautas.snarskis@chf.stud.vu.lt)

In recent years much interest is attracted by various modifications of porphyrins in order to obtain desired chemical photophysical properties. This enables various applications ranging from pigments to photodynamic therapy [1].

Nonetheless, synthesis of porphyrin derivatives is often challenging, low yielding and poorly selective. Therefore, extensive understanding of mechanisms and thermodynamics of these reactions is crucial for planning efficient synthesis.

In this communication we present mechanistic insights on selective azomethine ylide and nitron additions to *meso*-tetrakis(pentafluorophenyl)porpholactone, based on density functional theory (DFT). Calculations for minimum energy pathways were performed at IEF-PCM/B3LYP/6-31G(d) level of theory, together with deliberate analysis of frontier molecular orbitals (FMO) carried out at IEF-PCM/B3LYP/6-311G(d,p) level of theory.

Gibbs free energy calculations (fig. 1) correctly predicts the outcome of both reactions and suggests that additions are controlled differently: kinetic control in case of addition with azomethine ylide and thermodynamic when nitron is used. To shine some intuition on seemingly controversial stabilities of transition states we applied FMO theory, which has been known to be decent in explaining selectivity 1,3-dipolar cycloadditions for a long time [2,3]. Careful examination of FMO's geometries and their atomic contributions indicates to be reasonable and intuitive tool in foreseeing selectivity for this type of reactions.

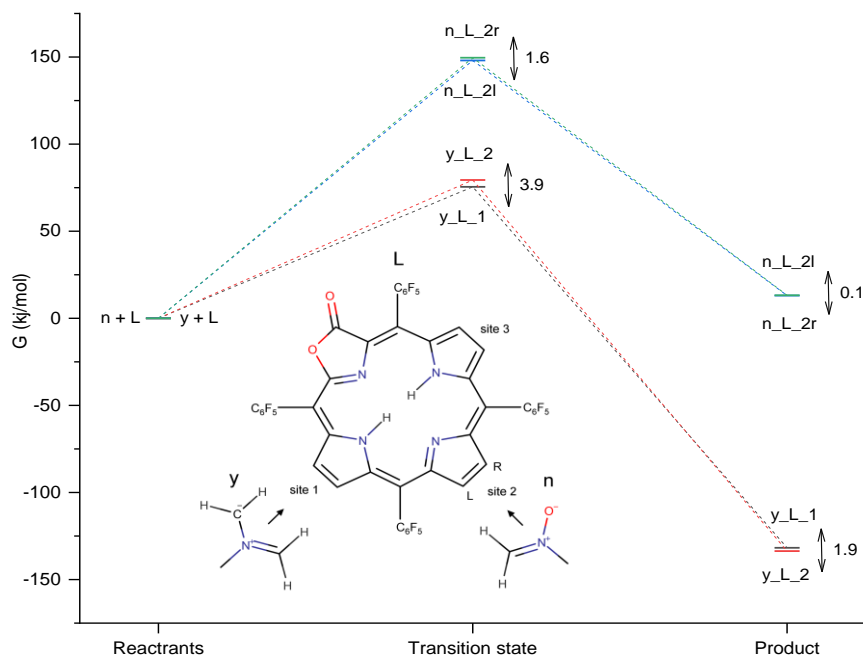


Fig. 1. Minimum energy pathway diagram for azomethine ylide (y) and nitron (n) 1,3-dipolar cycloadditions to *meso*-tetrakis(pentafluorophenyl)porpholactone (L).

[1] Huang, Haoyuan; Song, Wentao; Rieffel, James; Lovell, Jonathan F. (2015) Front. Phys. 3: 23.

[2] Caramella, Pierluigi; Houk, K.N. (1976). J. Am. Chem. Soc. 98: 6397–6399.

[3] Caramella, Pierluigi; Gandour, Ruth W.; Hall, Janet A.; Deville, Cynthia G.; Houk, K. N. (1977). J. Am. Chem. Soc. 99: 385–392.

# ELEKTROAKTYVIŲ 3,6-DI-TRET-BUTIL-2,7-DIMETOKSIKARBAZOLO FRAGMENTŲ TURINČIŲ JUNGINIŲ SINTEZĖ IR SAVYBIŲ TYRIMAS

Tadas Žutautas<sup>1</sup>, Audrius Bučinskas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kauno technologijos universitetas, Polimerų chemijos ir technologijos katedra, Radvilėnu pl. 19, LT-50254, Kaunas, Lietuva  
e-paštas: [tadzut@ktu.lt](mailto:tadzut@ktu.lt)

## Įvadas

„Šviesa pasaulyje ateina daugiausia iš dviejų šaltinių: Saulės, ir studento lempos“ – Christian Nestell Bovee, „Intuicijos ir minties suvestinės“. Didžiąją dalį šviesos gauname iš Saulės, bet tamsiu paros metu ir uždaroje patalpose tenka naudoti dirbtinius šviesos šaltinius, kurie metams bėgant vis labiau tobulėja – pirma, nuo liepsnos buvo pereita prie kaitrinių lempučių, vėliau prie halogeninių lempų, o mūsų dienomis labai paplito vadinamieji neorganiniai bei organiniai šviesos diodai. (LED arba OLED).

Tobulėjant technologijoms organiniai šviesos diodai įgauna vis daugiau privalumų lyginant su neorganinio tipo alternatyvomis. Šiuolaikiniai OLED prietaisai pasižymi lankstumu, yra lengvi, ploni bei mažiau toksiški, nes juose nenaudojami galio, arseno dariniai [1]. Ypač didelio dėmesio susilaukė organiniuose šviestukuose įdarbintos medžiagos, kurių pagrindą sudaro karbazolas ir jo dariniai [2,3]. Karbazolas yra vienas pigiausių heterociklinių anglies junginių, kurio dideli kiekiai išgaunami iš akmens anglies [4]. Taip pat jis patrauklus tuo, kad yra chemiškai aktyvus – galima lengvai modifikuoti prijungiant vienokią ar kitokią aktyvią grupę. Pakeičiant karbazolo 9-os padėties vandenilį elektronakceptoriniu pakaitu, galime gauti junginius pasižyminčius aukštu terminiu stabilumu, plataus spektro optinėmis savybėmis ir kuriems būdinga subalansuota krūvininkų pernaša. Tai ypač aktualu ieškant junginių, kurie galėtų būti įdarbinti OLED struktūros emisiniame sluoksnyje kaip matrica arba spinduolis [5].

Šio darbo tikslas – naujų, elektroaktyvių benzonitrilo ir 3,6-di-tret-butyl-2,7-dimetoksikarbazolo darinių sintezė bei terminių, optinių, elektrocheminių, fotoelektrinių bei fotofizikinių savybių tyrimas.

## Tyrimo objektas ir metodika

### Aparatūra

Junginių kompiuterinis modeliavimas buvo atliktas naudojant Gaussian 16 programinę įrangą (tankio funkcionalo teorija (DFT), B3LYP funkcionalas su 6-31G(d,p) baziniu rinkiniu).

Junginių struktūra patvirtinta branduolių magnetinio rezonanso spektroskopijos metodu. <sup>1</sup>H ir <sup>13</sup>C BMR spektrai užrašyti naudojant Bruker Avance III 400 MHz spektrometrą. Bandinys BMR spektroskopijai – 15–30 mg/ml koncentracijos tiriamosios medžiagos tirpalas deuterintame organiniame tirpiklyje.

Medžiagų terminis stabilumas ištirtas termogravimetrinės analizės (TGA) metodu naudojant Mettler Toledo TGA/SDTA 851e įrangą. Medžiagos bandinys atvirame aliuminio oksido tiglyje kaitinamas pastoviu (20°C/min) greičiu azoto aplinkoje. Temperatūrai kalibruoti naudojami indžio (lydymosi taškas 156,6°C) ir aliuminio (l.t. 660,3°C) standartai (grynumas >99,999%). Temperatūros paklaida ±3°C. Svarstyklės kalibruojamos didelio tikslumo svareliu (svėrimo paklaida ±0,0001 g).

Junginių faziniai ir fizikiniai virsmai tirti diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSC) metodu naudojant DSC Q100 (TA Instruments) kalorimetrą. Medžiagos bandinį uždaroje aliuminio kapsulėje kaitinant pastoviu greičiu (10°C/min) azoto aplinkoje matuojamas per bandinį praeinantis šilumos srautas tuščios aliuminio kapsulės atžvilgiu. Šilumos srauto bazinė linija kalibruojama safyro diskais. Temperatūrai kalibruoti naudojamas indžio standartas.

Medžiagų elektrocheminiai tyrimai atlikti ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu naudojant μ-AUTOLAB Type III potenciostatą. Matavimai vykdomi argono aplinkoje trijų elektrodų celėje su lyginamuoju sidabro, darbinio stikliškosios anglies (0,12 cm<sup>2</sup> ploto) ir pagalbinio platinos elektrodu. Bandinys CV matavimams – 1 mM koncentracijos medžiagos tirpalas bevandeniame degazuotame organiniame tirpiklyje su 0,1 M pagalbinio elektrolito (tetrabutilamonio heksafluorofosfato) priedu. Lyginamojo elektrodo potencialas kalibruojamas naudojant feroceno standartą.

Medžiagų kietos būsenos jonizacijos potencialo vertės nustatytos elektronų fotoemisijos ore metodu. Bandiniai ruošiami vakuuminio būdu užgarinant tiriamosios medžiagos sluoksnį ant indžio-alavo oksido (ITO) arba fluoru legiruoto ITO plokštelės, arba išliejami iš tirpalo nugarinant tirpiklį. Matavimo sistemą sudaro: UV spinduliuotės šaltinis (deuterio lempa) ASBN-D130-CM su CM110 1/8 m monochromatoriumi ir Keithley 6517B elektrometru. Matavimo paklaida ±0,03 eV

Medžiagų praskiestų tirpalų ir kietų sluoksnių spinduliuotės sugerties artimosios UV-šviesos srityje spektrai užrašyti Perkin-Elmer Lambda 25 spektrometru.

Medžiagų praskiestų tirpalų ir kietų sluoksnių fotoluminescencijos spektrai užrašyti Edinburgh Instruments FLS980 spektrometru bandiniams žadinti naudojant 450 W ksenono elektros lanko lempą su TMS300 monochromatoriumi ir Hamamatsu R928P detektoriumi. Fotoluminescencijos gesimo kinetika tirta kambario temperatūroje bandinius žadinant PicoQuant LDH-D-C-375 lazeriu (bangos ilgis 374 nm). Fluorescencijos kvantinės išeigos (tirpalų ir kietų medžiagų) matuotos naudojant 120 mm vidinio skersmens integruotąją sferą (Sphere Optics), kuri kalibruojama chinino sulfato tirpalu 0,1 M sieros rūgštyje ir rodamino 6G etanolio tirpalu. Metodo paklaida  $\pm 2\%$ .

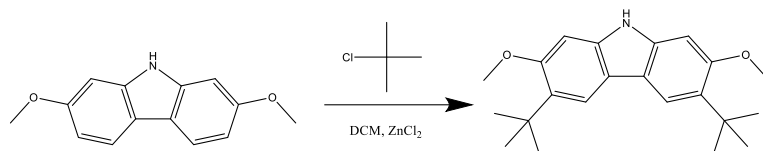
#### Medžiagos

Reagentai pirkti „Sigma-Aldrich“ ir „TCI Europe“ kompanijose. Gautų junginių chromatografiniam gryninimui kolonėlėje buvo naudojamas aukšto gryninimo laipsnio silikagelis (dalelių dydis (dalelių dydis 63-200  $\mu\text{m}$ , porų dydis 60 Å). Plonasluoksnei chromatografijai buvo naudojamas silikagelis, turintis 15%  $\text{CaSO}_4$ , GF254 (dalelių dydis  $> 20 \mu\text{m}$ , porų dydis 60 Å).

#### Rezultatai ir jų aptarimas

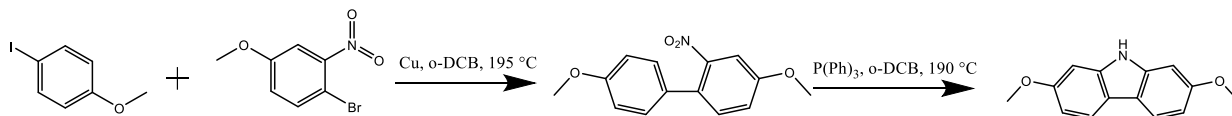
##### Junginių sintezė

Susintetintų benzonitrilo darinių pagrindą sudaro 3,6-di-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo junginys (**2**), gautas atlikus sekančią Friedelio-Kraftso [6] reakciją (**1 schema**)



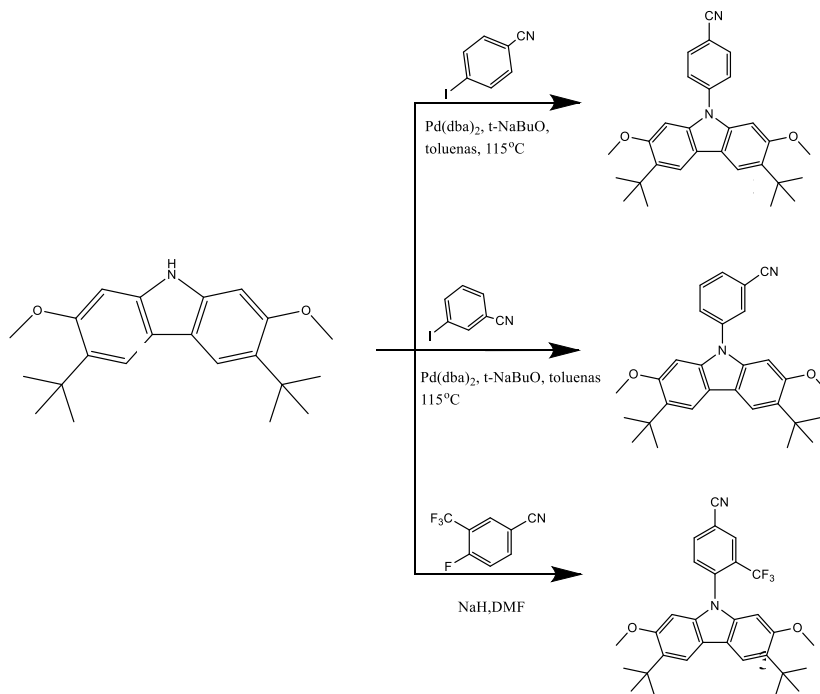
**1 schema.** 3,6-di-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo (**2**) sintezė

Pradinis junginys (**1**) gautas atlikus dviejų pakopų sintezę Ullmann [7] ir Cadogen [8] metodais (**2 schema**).



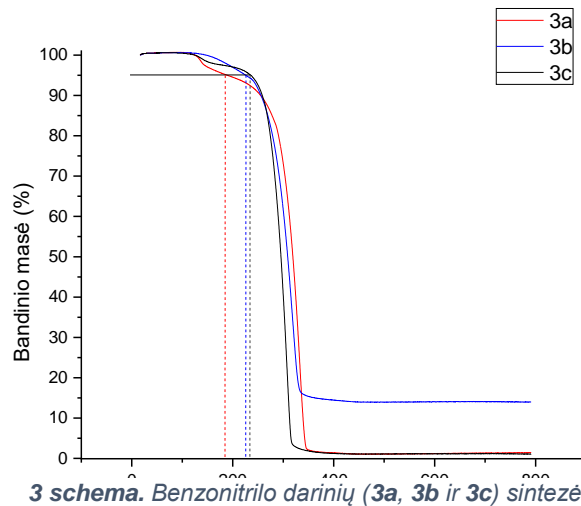
**2 schema.** 2,7-dimetoksikarbazolo sintezė

Galutiniai junginiai gauti Buchwald-Hartwig reakcijos metodu (**3a** ir **3b**) bei nukleofilinio pakeitimo reakcija (**3c**) kaip bazę naudojant NaH (**3 schema**).



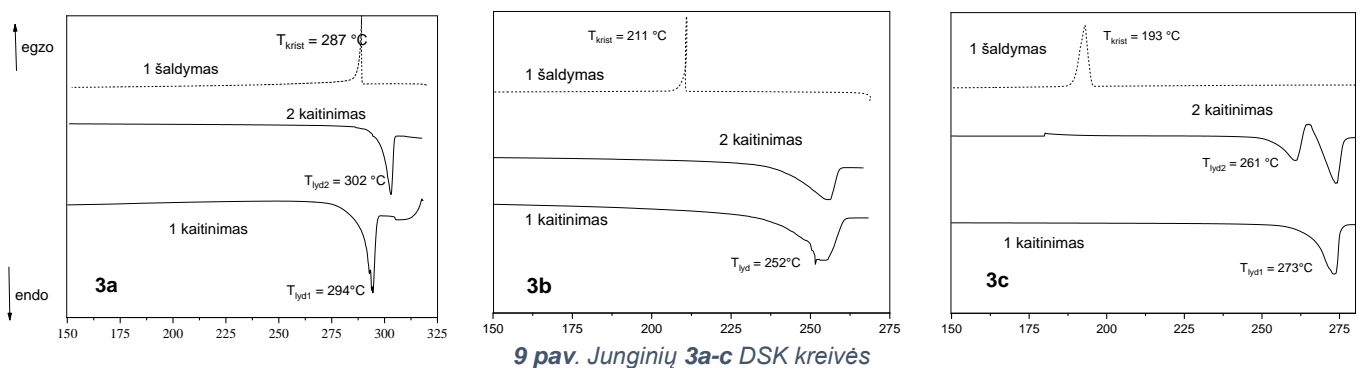
### Terminės savybės

Terminiai ir morfologiniai virsmai tirti termogravimetrinės analizės bei diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodais. Nustatyta, kad junginių **3a**, **3b** ir **3c** 5% masės nuostoliai užfiksuoti atitinkamai 189°C, 226°C ir 236°C temperatūrose (**1 pav.**). Tyrimo metu junginių **3a** ir **3c** bandinių masė sumažėja iki nulio. Manome, kad 180-350 °C temperatūrų intervale vyksta šių junginių sublimacija. Tuo tarpu **3b** junginio atveju darome prielaidą, jog sublimacijos procesas pereina į destrukciją.



8 pav. Junginių **3a**, **3b** ir **3c** termogravimetrinės analizės kreivės

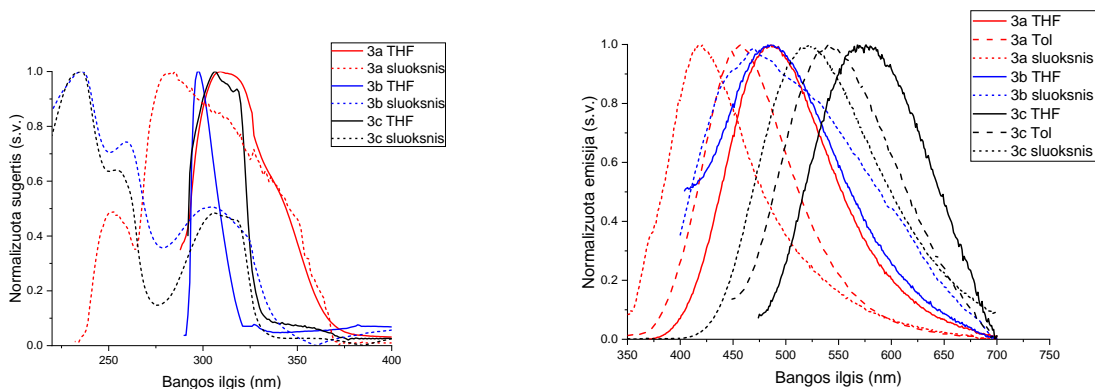
Po sintezės junginiai **3a-c** buvo išskirti kaip kristalinės medžiagos. Tai patvirtina ir DSK pirmo kaitinimo metu buvo užfiksuoti endoterminiai lydymosi signalai nuo 252 °C iki 302 °C (**2 pav.**). Bandinių šaldymo metu užfiksuotos kristalizacijos smailės, kurios parodo, kad tiksliniai junginiai (**3a**, **3b** ir **3c**) lengvai išsikristalina ir nesuformuoja stabilių molekulinį stiklų. Tai patvirtina ir DSK antro kaitinimo metu užfiksuoti tik lydymosi temperatūrų endoterminiai signalai. Iš DSK kreivių taip pat pastebime, kad junginiams **3a** ir **3c** būdinga daugiau nei viena kristalinės struktūros forma.



9 pav. Junginių **3a-c** DSK kreivės

### Optinės ir fotofizikinės savybės

Normalizuoti junginių absorbcijos ir emisijos spektrai yra pavaizduoti **3 pav.** Optinės ir fotofizikinės charakteristikos pateiktos **5 lentelėje**.



**10 pav.** Junginių **3a**, **3b** ir **3c** tirpalų (THF ir toluenas) bei sluoksnių absorbcijos (kairėje) ir FL (dešinėje)

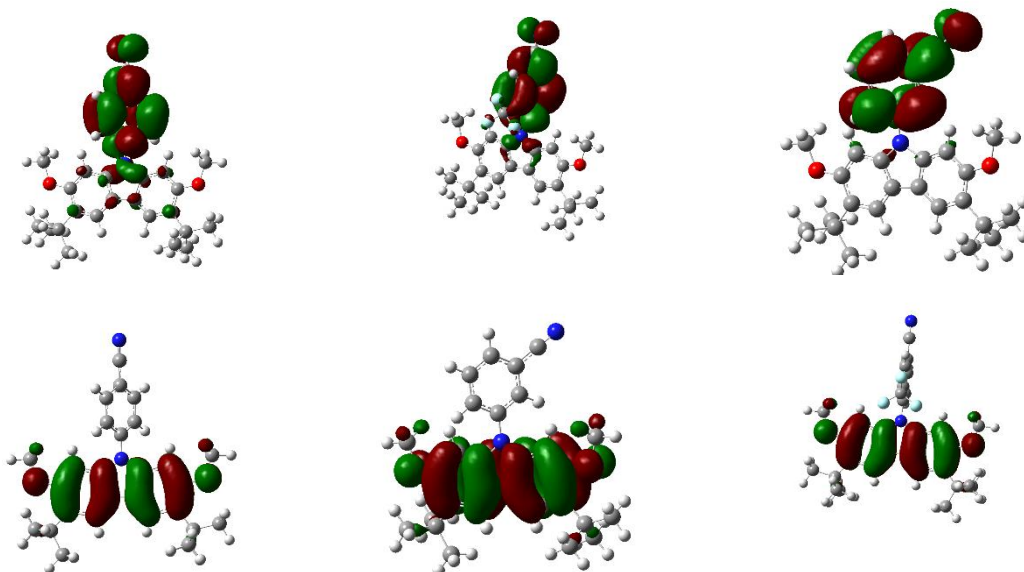
Praskiestų **3a-c** THF tirpalų absorbcijos krašto vertės užfiksuotos 367, 327 ir 378 nm, o junginių sluoksnių absorbcijos krašto vertės yra pasislinkusios nuo 7 iki 12 nm ilgesniųjų bangų kryptimi, atitinkamai lygios 367, 339 ir 385 nm.

**3a** ir **3b** THF tirpalų emisijos maksimumai užfiksuoti mėlynoje regimojo spektro srityje (486 ir 483 nm), o **3c** - geltonojoje srityje (570nm). Tikslinių junginių sluoksnių emisijos smailės (421, 467 ir 522 nm) yra pasislinkusios 50-60 nm trumpesnių bangų link. Iš gautų duomenų taip pat pastebime, kad 2,7-dimetoksi-3,6-ditretbutilkarbazolo ir benzonitrilo dariniams (**3a-c**), kurie turi donoras-akceptorius aromatinę sistemą, užfiksuotas intramolekulinės krūvio pernašos pasireiškimas, kurį patvirtina solvatochromizmo efektas [9] (**3b pav**). Junginių tirpalų ir sluoksnių kvantinės išieigos išmatuotos naudojant vidinę sferą ir jos vertės svyruoja nuo 1 iki 9% tirpaluose bei nuo 0,1 iki 7 % sluoksniuose.

**5 lentelė.** Junginių **3a-c** optinės ir fotofizikinės charakteristikos.

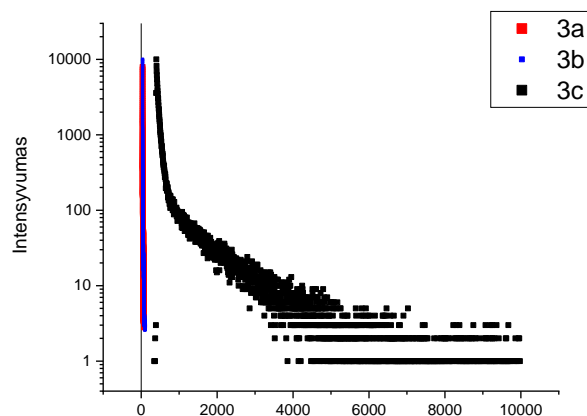
Junginys	$\lambda_{max\ tir}^{abs} / \lambda_{max\ sl}^{abs}$ , nm	$\lambda_{max\ tir}^{em} / \lambda_{max\ sl}^{em}$ , nm	Stokso poslinkis, nm	$\Phi_{tir} / \Phi_{sl}$ , %d
<b>3a</b>	367/367	486/421	119/54	9.09/4.64
<b>3b</b>	327/339	483/467	156/138	1.39/0.13
<b>3c</b>	378/385	570/522	192/137	2.94/6.92

Ieškant termiškai aktyvintos uždelstosios fluorescencijos fenomeno požymių, buvo pasitelkti ir DFT teoriniai skaičiavimai. Apskaičiuotos junginių **3a**, **3b** ir **3c** sužadintų būvių singletinių (S1) ir tripletinių (T1) energijų vertės bei vizualizuotas HOMO/LUMO orbitalių išsidėstymas. Iš teorinių skaičiavimų nustatytas minimalus HOMO LUMO orbitalių persidengimas: HOMO yra delokaluotas ties karbazolo fragmentu, o LUMO – ties benzonitrilo. (**4 pav.**)



**11 pav.** Junginių **3a-c** (iš dešinės į kairę) LUMO (viršuje) ir HOMO vizualizacijos

Be to pastebime, kad **3a-c** junginių singletinės (S1) ir tripletinės (T1) būsenų energijų skirtumas ( $\Delta E_{ST}$ ) yra nedidelis ir atitinkamai lygus 0.16, 0.03 ir 0.01 eV [10]. Papildoma fotofizikinių savybių analizė atlikta užrašant junginių **3a-c** sluoksnių FL gesimo kreives (**5 pav.**) Nustatytos **3a-c** junginių FL gyvavimo trukmės yra 5.63, 9.06 ir 931.3 ns. Taigi remiantis teoriniais ir eksperimentiniais duomenimis, manome, kad TADF reiškinys labiausiai pasireiškia junginio **3c** atveju.



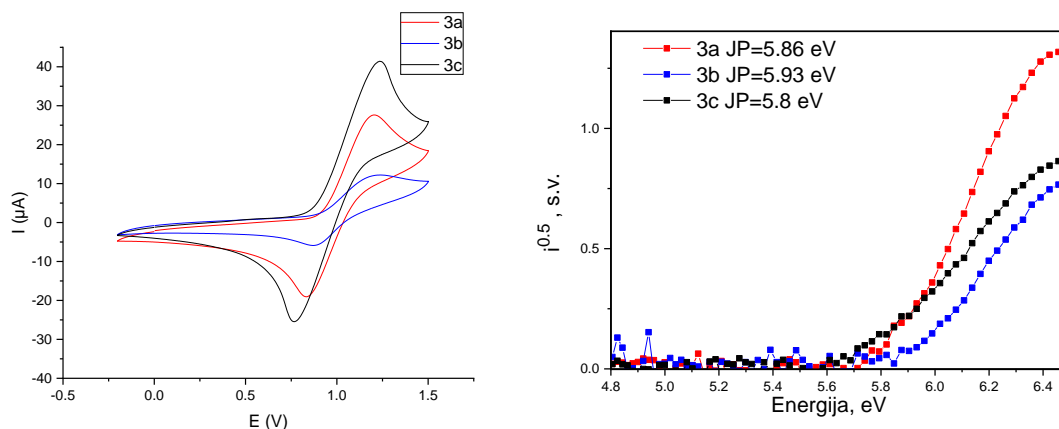
**12 pav.** Junginio **3c** sluoksnių emisijos gesinimo bandymas ties 521 nm

#### Elektrocheminės ir krūvininkų pernašos savybės

Junginių **3a-c** voltamperogramos ir elektronų fotoemisijos ore kreivės pavaizduotos **6 pav.**, o duomenys pateikti **6 lentelėje**.

Intervale nuo -0.2V iki 1.5V visi junginiai pasižymi grįžtamąja oksidacija, kuri, atlikus tris nuoseklius skenavimus, nepasikeitė. Gauti rezultatai pakoreguoti pagal feroceno standartą. Oksidacijos pradžia užregistruota atitinkamai 0.485V, 0.475V ir 0.435V, o oksidacijos potencialo maksimumai atitinkamai 0.755, 0.785 ir 0.795 V.

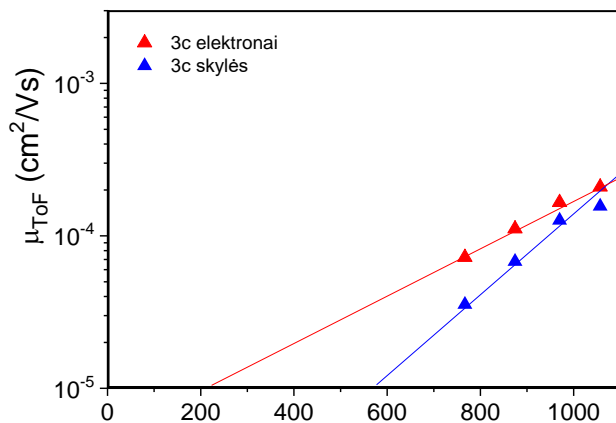
Tikslinių junginių **3a-c** DFT (B3LYP/6-31G(d,p)) metodu paskaičiuotos HOMO (highest occupied molecular orbitale) vertės yra artimos eksperimentinėms, kurios apskaičiuotos pagal formulę:  $E_{HOMO}(eV) = -1.4E_{onset,ox}(V) - 4.6$  [11]. Junginių jonizacijos potencialų vertės (JP) nustatytos elektronų fotoemisijos ore metodu ir yra išsidėstę 5,80 – 5,93 eV intervale.



**13 pav.** Junginių **3a-c** tirpalų CV kreivės (kairėje) ir elektronų fotoemisijos ore kreivės (dešinėje)

**6 lentelė.** Junginių elektrocheminės charakteristikos

Junginys	$E_{\text{onset}}$ , V	$E_{\text{ox,pa}}$ , V	$E_{\text{ox,pc}}$ , V	$E_{\text{HOMO DFT}}$ , eV	$E_{\text{HOMO}}$ eV	$E_{\text{LUMO DFT}}$ , eV	JP, eV
3a	0.485	0.755	0.395	-5.20	-5,28	-1.62	5.86
3b	0.475	0.785	0.445	-5.14	-5,27	-1.66	5.93
3c	0.435	0.795	0.315	-5.13	-5,21	-2.20	5.8



**14 pav.** Junginio 3c krūvininkų judrio grafikas

Krūvininkų pernašos savybės ištirtos lėkio trukmės metodu. 7 pav. pateiktas sluoksnių krūvininkų judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio ( $E$ ) grafikas. Junginys **3c** pasižymi bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis, nes buvo užfiksuota tiek skylių, tiek elektronų pernaša (**7 pav.**) Eletringųjų dalelių judrių vertės stipriuose elektriniuose laukuose yra  $10^{-4}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  eilės dydis. Dėl krūvininkų pernašos dispersiškumo junginiams **3a** ir **3b** krūvininkų pernašos verčių nustatyti nepavyko.

#### Išvados

1. Susintetinti trys nauji benzonitrilo ir 3,6-di-tret-butyl-2,7-dimetoksikarbazolo fragmentus turintys junginiai ir ištirtos jų terminės, optinės, fotofizikinės ir elektrocheminės savybės.
2. Tiksliniai junginiai stabilių molekulinį stiklų nesudaro. Jie pasižymi aukštomis lydymosi temperatūrų vertėmis, kurios svyruoja 250-300 °C temperatūrų intervale.
3. Nauji junginiai sugeria spinduliuotę iki 385 nm, o fluorescencijos maksimumai užfiksuoti mėlynojoje ir geltonojoje regimojo spektro dalyje. Junginiams būdingas solvatochromizmo reiškiny.
4. Junginių jonizacijos potencialo vertės išsidėsto 5,80 – 5,93 eV intervale.
5. Susintetinti benzonitrilo ir 3,6-di-tret-butyl-2,7-dimetoksikarbazolo dariniai pasižymi grįžtamąja oksidacija ir redukcija.
6. Remiantis teoriniais ir eksperimentiniais tyrimais, buvo nustatyta, kad junginiui, turinčiam 3-(trifluorometil)benzonitrilo fragmentą, būdingas termiškai aktyvintos uždelstosios fluorescencijos fenomenas

#### Literatūros sąrašas

- [1] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers," *Nature*, vol. 357, no. 6378, pp. 477–479, Jun. 1992.
- [2] J.-F. Morin, N. Drolet, A. Ye Tao, and Mario Leclerc, "Syntheses and Characterization of Electroactive and Photoactive 2,7-Carbazolenevinylene-Based Conjugated Oligomers and Polymers," 2004.
- [3] Z. M. Hudson, Z. Wang, M. G. Helander, Z.-H. Lu, and S. Wang, "N-Heterocyclic Carbazole-Based Hosts for Simplified Single-Layer Phosphorescent OLEDs with High Efficiencies," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 21, pp. 2922–2928, Jun. 2012.
- [4] J. L. Arbiser *et al.*, "Carbazole Is a Naturally Occurring Inhibitor of Angiogenesis and Inflammation Isolated from Antipsoriatic Coal Tar," *J. Invest. Dermatol.*, vol. 126, no. 6, pp. 1396–1402, Jun. 2006.
- [5] A. Tomkeviciene *et al.*, "Impact of Linking Topology on the Properties of Carbazole Trimers and Dimers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 11, pp. 4887–4897, Mar. 2011.
- [6] C. C. Price, "The Alkylation of Aromatic Compounds by the Friedel-Crafts Method," in *Organic Reactions*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011, pp. 1–82.
- [7] A. Dobarro, D. Velasco, V. v. Arnim, and H. Finkelmann, "Synthesis of symmetric and asymmetric carbazolyl monomers and their siloxane polymers. Effect of the 2,3,6,7,9-substitution in the carbazole unit on its mesomorphic behaviour,"

- Macromol. Chem. Phys.*, vol. 198, no. 8, pp. 2563–2581, Aug. 1997.
- [8] A. W. Freeman, M. Urvoy, and M. E. Criswell, “Triphenylphosphine-Mediated Reductive Cyclization of 2-Nitrobiphenyls: A Practical and Convenient Synthesis of Carbazoles,” *J. Org. Chem.*, vol. 70, no. 13, pp. 5014–5019, Jun. 2005.
- [9] C. Reichardt and T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [10] Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, and C. Adachi, “Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence,” *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 4, pp. 326–332, Apr. 2014.
- [11] B. W. D’Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, and M. E. Thompson, “Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors,” *Org. Electron.*, vol. 6, no. 1, pp. 11–20, Feb. 2005.

# AUTORIŲ RODYKLĖ

## A

Abromaitis V., 214  
Aglinskaitė J., 102, 225  
Akmanov A., 13  
Alaburdaitė R., 22  
Anusevičius K., 74

## B

Babelytė M., 17  
Balčiūnaitė E., 22  
Baltakys K., 86, 144, 149, 150  
Bartkiene E., 67, 128, 170  
Bernatoniene J., 67  
Bernatoniene J., 128, 170  
Bružaitė I., 197, 207  
Bučinskas A., 332  
Budginas T., 27  
Budrevičius D., 234  
Buinauskaitė V., 64  
Bukšnaitienė R., 216  
Butaitė O., 32  
Butkevičiūtė E. V., 32

## C

Cechanavičiūtė I. A., 37  
Čižeikienė D., 139, 160, 245, 310, 326

## D

Dabrovolskas K., 42  
Dambrauskas T., 86, 144  
Dargytė V., 47  
Daškevičienė K., 218  
Daškevičienė M., 91, 183  
Daškevičiūtė Š., 49  
Daunoravičius I., 55  
Denafas G., 218, 275, 284  
Dienaitė L., 270  
Drevilkauskaitė A., 60  
Dzedulionytė K., 64, 105

## G

Gabriūnaitė I., 229  
Gaizauskaite Z., 67  
Garlaitė G., 116

Gedvilaitė R., 74  
Getautis V., 9, 49, 60, 63, 91  
Gicevičius M., 37  
Gižaitė E., 80  
Glinskiene L., 290  
Glušinskaitė R., 86  
Grazulevicius J. V., 195  
Gudeika D., 13, 42, 188, 195

## H

Halys V., 239

## I

Ilčiukaitė A., 91  
Ingelevičius K., 97  
Inkrataitė G., 102  
Ivanauskas L., 128, 170  
Ivanec-Goranina R., 155

## J

Jakštas V., 67, 128, 170  
Jakubauskaitė V., 32, 165, 300  
Jasiūnaitė A., 103  
Jatautė L., 106  
Jeznienė S., 276  
Jonuškienė I., 42, 80, 134  
Juodeikienė G., 67, 128, 170  
Jurčytė G., 111  
Jurevičius M., 254  
Jurgelevičiūtė J., 234

## K

Kantminienė K., 134  
Kapočius L., 116  
Karasu A. U., 120  
Kareiva A., 124, 226  
Karoblis D., 124  
Karpavičienė I., 212, 216, 259  
Karpinsky D., 226  
Kasparavičius E., 274  
Katelnikovas A., 225  
Kavaliauskaitė G., 125  
Kazlauskaitė J. A., 128  
Klevinskas A., 134  
Klinkovaitė E., 139  
Knabikaitė I., 144

Kopustaitė D., 150  
Krasodomska A., 155  
Kriaučiūnaitė A., 160  
Kriaučiūnaitė S., 165  
Kručaitė G., 42  
Krylova V., 106  
Kryževičius Ž., 55, 254  
Kuknauzaitė J., 170  
Kulbickas A., 176  
Kvedaras V., 290  
Kveselytė A., 64, 105  
Kybartienė N., 304

## L

Lastauskienė E., 234  
Latushka S., 226  
Lele V., 67, 128, 170  
Liustrovaitė V., 178  
Luižys P., 183

## M

Mačionis S., 188  
Majauskienė R., 111  
Malinauskas T., 193, 274  
Malinauskienė V., 103, 105  
Marčinskas M., 193  
Marksa M., 128, 170  
Martynaitis V., 176  
Masimukku N., 195  
Matulevičius A., 197  
Medvikytė G., 203  
Mickevičius V., 321  
Mickutė V., 207  
Mikulėnaitė V., 212  
Misevičius S., 214  
Misiūnaitė I., 216  
Motiejūnaitė I., 103  
Mumladze T., 218, 275

## N

Niaura G., 226  
Nikolajevė M., 218  
Norkus M., 225

## O

Orentas E., 259

## P

Pakalniškis A., 226

Palepšytė S., 227  
Paluckienė E., 22  
Paulauske I., 120  
Paulauskiene T., 120, 123, 218  
Poderytė M., 229  
Povilavičiūtė R., 234  
Premnath G. T., 290  
Pukalskas A., 270, 305  
Pukalskienė M., 305

## R

Radovenchik I., 239  
Ragauskaitė D., 240  
Ragauskaitė E., 245  
Raišytė S., 250  
Ramanavičius A., 37  
Rapolavičius R., 254  
Rimkaitė U., 259  
Rutkaitė R., 17  
Rutkauskaitė V., 261

## S

Šačkus A., 47, 64, 105, 227  
Samuel N. S., 218, 275  
Šilas G., 294  
Simanavičiūtė D., 17  
Šipailienė A., 276  
Skaudžius R., 102, 225, 226, 234  
Skiba M., 239  
Skiudulas P., 55  
Skuodis E., 42  
Šleiniūtė A., 218, 275  
Šlimaitė G., 276  
Šlinkšienė R., 240, 244, 261  
Snarskis G., 266, 331  
Sniečkutė D., 270  
Sohrab N., 188  
Solovjova J., 47, 227  
Štuopys A., 300  
Svirskaitė L. M., 274

## T

Tatariants M., 284  
Tomé A. C., 331  
Torkelis A., 294  
Trus I., 239  
Tumosienė I., 97, 134  
Tūtoraitytė R., 300

## U

Uebe J., [290](#)  
Urbonavičiūtė G., [304](#)

## V

Vaitkevičienė R., [67](#)  
Valiūnienė A., [125](#), [178](#), [203](#), [205](#), [229](#), [250](#), [316](#)  
Varnaitė L., [305](#)  
Vaškytė G., [310](#)  
Venskutonis P. R., [305](#)  
Vilčiauskas L., [266](#)  
Virbickas P., [125](#), [203](#), [205](#), [316](#)  
Viškelis P., [67](#), [128](#), [170](#)

Vitta P., [102](#), [225](#)  
Volyniuk D., [188](#)  
Vyšniauskas A., [12](#)

## Z

Žadeikė D., [67](#), [128](#), [170](#)  
Žalenkienė S., [116](#)  
Žaliaduonytė D., [326](#)  
Zarkov A., [124](#)  
Žėringytė M., [300](#)  
Žukauskaitė A., [294](#)  
Žukauskas Š., [321](#)  
Žurauskas J., [331](#)  
Žutautas T., [332](#)