



Studentų mokslinė konferencija
Chemija ir cheminė technologija
2023

Studentų mokslinės konferencijos
pranešimų medžiaga

Klaipėda, 2023 m. gegužės 12 d.

Klaipėdos universitetas
Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Respublikinė studentų mokslinė konferencija

Studentų mokslinės konferencijos
„Chemija ir cheminė technologija 2023“
pranešimų medžiaga

Mokslo komitetas:

prof. habil. dr. S. Tumkevičius, VU (pirmininkas)

prof. dr. K. Baltakys, KTU

doc. dr. J. Dodonova-Vaitkūnienė, VU

prof. dr. V. Getautis, KTU

doc. dr. Ž. Kryževičius, KU

doc. dr. J. Uebe, KU

prof. dr. T. Paulauskienė, KU

prof. dr. A. Žukauskaitė, KU

Organizacinis komitetas

prof. dr. T. Paulauskienė, KU (koordinatorė)

lekt. V. Jakubauskaitė, KU

doc. dr. V. Kederienė, KTU

doc. dr. Ž. Kryževičius, KU

doc. dr. L. Mikoliūnaitė, VU

prof. dr. A. Žukauskaitė, KU

Rinkinio sudarytojai:

prof. dr. T. Paulauskienė, KU

doc. dr. Ž. Kryževičius, KU

Autorių kalba netaisyta

© Klaipėdos universitetas, 2023

TURINYS

1-(2,4-difluorfenil)-5-oksopirolidin-3-karboksirūgšties sintezė ir cheminės savybės	6
1-(4-metoksikarbonilfenil)-5-okso-3-pirolidinkarbohidrazido darinių sintezė ir savybės	7
1-aril-3a,8b-dihidro-1h-benzofuro[2,3-d]imidazolų susidarymo tyrimas ir mechanizmo pagrindimas	8
1-fenilpirazolo fragmentą turinčių junginių ciklizacijos reakcijų tyrimas	9
3-benziloksi-1-fenil-1 <i>H</i> ,1 <i>H'</i> -3,4'-bipirazolo darinių sintezė ir pirminis biologinio aktyvumo įvertinimas	10
4-(cikloalkil)-6-(1-(4-pakeistų)-1 <i>h</i> -imidazol-5-il arba -1,2,3-tiadiazol)benzen-1,3-diolių sintezė	11
4-(imidazo[2,1- <i>b</i>][1,3]tiazin-5-il) ir 4-(imidazo[2,1- <i>b</i>]tiazol-3-ilmetil)anilinų sintezė ir modifikavimas	12
4-(pakeistus benzil)benzen-1,3-diolių, prekursorių Hsp90 slopiklių paieškoje, sintezė	13
Aliumofosfatų ceotipų sintezė ir adsorbcinių savybių tyrimas	14
Antioksidacinio aktyvumo įvertinimas bei palyginimas kvapiojo rozmarino (lot. <i>Rosmarinus officinalis</i> l.) Ir vaistinio šalavijo (lot. <i>Salvia officinalis</i> l.) Augalų ląstelių kultūrų <i>in vitro</i> ekstraktuose	15
Application of deep eutectic solvents for the determination of residual solvents using headspace gas chromatography	16
Artimąja infraraudonųjų spindulių absorbcija pasižyminčių organinių puslaidininkių, skirtų fotodetektoriams, sintezė	18
Augimo hormonų įtakos linų (lot. <i>Linum usitatissimum</i> l.) Antioksidaciniam aktyvumui ir bioaktyviųjų junginių susidarymui tyrimas	19
Biologiškai aktyvintų anglių reaktoriaus efektyvumo tyrimai	20
Celiuliozės aerogelio kompozitai: gamyba, tyrimas ir taikymas	24
Celiuliozės diacetato ir neorganinių užpildų termoplastinės kompozicijos	28
Characterization and evaluation of chitosan based nanoemulsions of lemongrass and lavender essential oils for improved fruit juice safety	29
Cinko chelato įtaka granuliuoto amonio dihidrofosfato savybėms	31
Elektrai laidžių polimerų formavimas ant regeneruoto aukso paviršiaus	35
Europiu legiruoto sral ₄₀₇ sintezė ir savybių tyrimai	36
Europiu legiruotų germanatų tyrimas	37
Fermento lizofosfolipazės įtaka lipidų kokybinės ir kiekybinės sudėties pokyčiams	38
Halogenų pakaitus turinčių savitvarkių puslaidininkių sintezė ir tyrimas	39
Investigation of fluorescence and phosphorescence in organic benzimidazolone-based compounds for optoelectronic devices	40
Kanapių sėklų lukštų biokompozitų formavimas ekstruzijos būdu	41

Karbazolilo chromoforą turinčio benzeno darinio su fluoro atomais sintezė ir savybės	42
Kavos tirščių įtaka pushidračio gipso fizikinėms-mechaninėms savybėms.....	43
Kombučios gamyba panaudojant džiovintą ir fermentuotą siauralapį gaurometį (<i>chamaenerion angustifolium l.</i>)	44
Konstruktinės tekstilės dengimas sidabro oksidu ir savybių tyrimas	45
Maksenų savybių tyrimas.....	48
NaAlGeO ₄ sintezė IR Eu ³⁺ , Dy ³⁺ , Bi ³⁺ legiruotų mėginių liuminescencijos tyrimas	49
Naftiridino fragmentus turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybių tyrimas	50
<i>N</i> -apsaugoto-5-pakeisto-indolino sintezės optimizavimas	51
Naujų 1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-5-oksopirolidin-3-karboksirūgšties darinių sintezė	52
Naujų 2-(chlorfenil)- <i>n</i> -(heteroaril)acetamidų sintezė ir antibakterinio aktyvumo tyrimas.....	53
Naujų 3-(9-etilkarbazol-3-il(tiazol-2-il)amino)propano rūgšties darinių sintezė.....	54
Naujų su 1,4-diazepinonais kondensuotųjų <i>n</i> -heterociklinių junginių sintezė.....	55
Optimaliausios kalio fosfato gavimo sąlygos.....	56
Organinių katijonų sintezė ir panaudojimas perovskitų saulės elementams	57
Panaudotų padangų pirolizės alyvos nusierinimas naudojant hidrodinaminę kavitaciją ir priedus	58
Plonų La:BaSnO ₃ sluoksnių savybės šiuolaikiškam pritaikymui optoelektronikoje	63
Rankinito sintezė iš autoklavinio akytojo betono atliekos	64
Synthesis of biphasic magnesium whitlokitite and carbonated hydroxyapatite granules	69
Synthesis of magnesium whitlokitite nanopowder under static and rotating conditions	70
Skaidrių paviršių modifikavimas fosfolipidinėmis membranomis ir jų savybių tyrimas	71
Skylių transportinės medžiagos su benzotiofeno fragmentais ir fluorenu molėkulės centre sintezė ir savybės.....	76
Sol-gel synthesis of lamno ₃ nanoparticles.....	77
Strypo formos karbazolo fosfoninės rūgšties sintezė	78
Studies of high-density polyethylene (hdpe) waste properties on pyrolysis oil quality.....	79
Thermal pre-treatment effect on tih ₂ thermal decomposition	86

1-(2,4-DIFLUORFENIL)-5-OKSOPIROLIDIN-3-KARBOKSIRŪGŠTIES SINTEZĖ IR CHEMINĖS SAVYBĖS

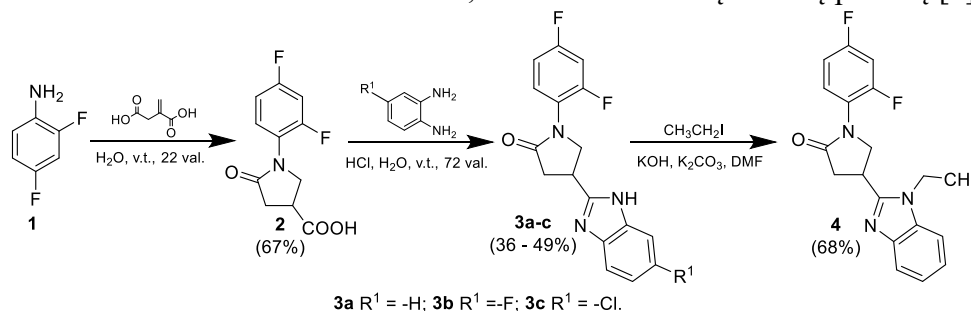
Guoda Pranaitytė^{1*}, Birutė Grybaitė¹, Vytautas Mickevičius¹

¹ Organinės chemijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, Kaunas, Lietuva

*guoda.pranaityte@ktu.edu

Azolai – penkianariai heterocikliniai junginiai, savo struktūroje turintys vieną ar kelis azoto atomus, biologiniu požiūriu yra svarbi organinių junginių klasė. 2-pirolidinono dariniai pasižymi plačiu biologinio aktyvumo spektru: šio heterociklo fragmentas įeina į vaistines molekules, turinčias priešuždegiminį, neurologinį, priešvėžinį ir kt. poveikį [1].

Benzimidazolo fragmentas įeina į įvairių vaistinių molekulių, pasižyminčių terapiniu poveikiu (priešvėžiniu, antimikrobiniu, antivirusiniu, priešuždegiminiu, antihipertenziniu, antimaliariniu ir kt.), sudėtį. Šį fragmentą turinčios vaistinės molekulės vėžines ląsteles gali veikti kaip topoizomerazės inhibitoriai, DNR interkaliatoriai, DNR alkilavimo agentai, dihidrofolato reduktazės inhibitoriai bei epigenetiniai reguliatoriai [2]. Tačiau priešvėžiniai vaistai gali būti toksiški ir sveikoms ląstelėms, o tai sukelia nepageidaujamų šalutinių poveikių. Tad siekiama susintetinti vaistines molekules, turinčias minimalų šalutinių poveikį [3].



1 schema. 1-(2,4-Difluorfenil)-5-oksopirolidin-3-karboksirūgštis ir jos darinių sintezė

1-(2,4-Difluorfenil)-5-oksopirolidin-3-karboksirūgštis (**2**) - buvo gauta atliekant 2,4-difluoranilino (**1**) ir itakono rūgštis reakciją vandenyje, mišinio virimo temperatūroje.

Vienas būdų benzimidazolams gauti – tai karboksirūgščių kondensacija su 1,2-diaminobenzonais. Šiame darbe benzimidazolo fragmentą turintys junginiai **3a-c** buvo susintetinti taikant Filipso metodą (abiejų reagentų šildymas 4 M HCl tirpale). Siekiant padidinti benzimidazolo fragmentą turinčio junginio - 4-(1*H*-benz[d]imidazol-2-il)-1-(2,4-difluorfenil)pirolidin-2-ono (**3a**) tirpumą organiniuose tirpikliuose, atliktas jo alkilinimas jodetanu, reakciją vykdant dimetilformamide, esant mišinyje kalio hidroksido ir kalio karbonato. 1-(2,4-Difluorfenil)-4-(1-etil-1*H*-benz[d]imidazol-2-il)pirolidin-2-onas (**4**) susintetintas pakankamai aukšta išeiga. Susintetintų junginių struktūra patvirtinta ¹H BMR, ¹³C BMR, FT-IR spektroskopijų, elementinės analizės duomenimis. Planuojama ištirti susintetintų junginių priešvėžinį aktyvumą.

Literatūros sąrašas

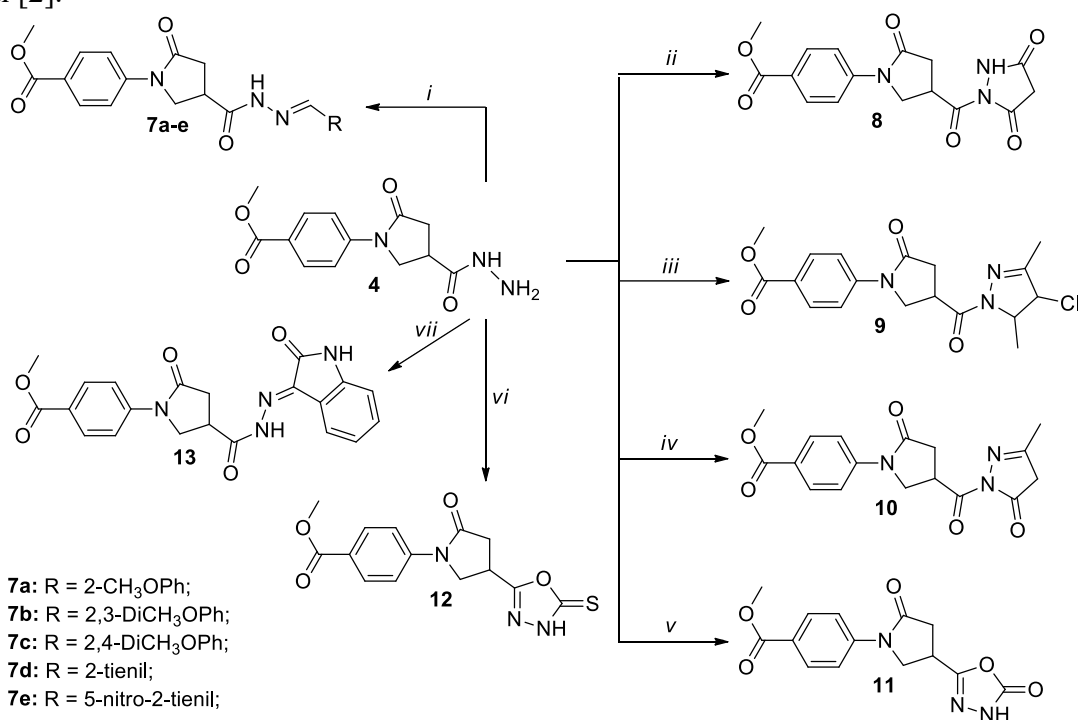
1. D. T. Gerokostas, A. Nikolaou, C. Magkrioti, A. Afantitis, V. Aidinis, G. Kokotos, P. Moutevelis-Minakakis // Synthesis of novel 2-pyrrolidinone and pyrrolidine derivatives and study of their inhibitory activity against autotaxin enzyme. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2020, **28**(2), 115216.
2. Y. T. Lee, Y. J. Tan, C. E. Oon. // Benzimidazole and its derivatives as cancer therapeutics: The potential role from traditional to precision medicine. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 2023, **13**(2) 478–497.
3. A. IŞIK, U. Acar Çevik, I. Çelik, H. E. Bostancı, A. Karayel, G. Gündoğdu, U. Ince, A. Koçak, Y. Özkay, Z. A. Kaplancıklı. // Benzimidazole-hydrazone derivatives: Synthesis, in vitro anticancer, antimicrobial, antioxidant activities, in silico DFT and ADMET studies. *Journal of Molecular Structure*, 2022, **1270**, 133946.

1-(4-METOKSIKARBONILFENIL)-5-OKSO-3-PIROLIDINKARBOHIDRAZIDO DARINIŲ SINTEZĖ IR SAVYBĖS

Aurimas Plaga^{1*}, Birutė Sapijanskaitė-Banevič²

¹ Kauno Technologijos universitetas, Organinės chemijos katedra, Kaunas, Lietuva
² *aurimas.plaga@ktu.edu

Daugelyje biologiškai aktyvių junginių yra randama karbohidrazido funkcinė grupė, kurią modifikuojant sintetinami preparatai pasižymintys antibakterinėmis, priešvėžinėmis ir antivirusinėmis savybėmis [1]. Karboksirūgščių hidrazidų kondensacijos reakcijų su įvairiais karbonilniais junginiais metu, gaunami hidrazonų, azolų, triazolų, pirazolų fragmentus turintys dariniai [2].



i MeOH:1,4-dioksanas (1:3), CH₃COOH, Δ, 7-13 val.; ii CH₂(CO₂Et)₂, 200°C; iii i-PrOH, 3-chlor-2,4-pentadionas, Δ, 25 val.; iv MeOH:1,4-dioksanas (1:2), etil acetoacetatas, Et₃N, Δ, 20 val. ; v i-PrOH:1,4-dioksanas (1:2), ClCOOC₂H₅, Δ, 22 val.; vi MeOH, KOH, CS₂, Δ, 24 val., H₂O, HCl iki pH 1; vii MeOH:1,4-dioksanas (1:3), CH₃COOH, Δ, 20 val.;

1 schema. 5-oksopirolidinkarbohidrazido darinių sintezė.

Šiame darbe ištirtos karbohidrazidų kondensacijos reakcijos su aromatiniais aldehidais ir įvairiais dikarbonilniais junginiais, gaunant hidrazonus **7a–e** ir ciklinius darinius **8–11**. Karbohidrazidą paveikus izatinu esant katalitiniam acto rūgšties kiekiui, gautas junginys **13**. Atlikta karbohidrazido reakcija su anglies disulfidu šarminėje terpėje, gautą druską be papildomo gryninimo ištirpinant vandenyje ir parūgštinant su druskos rūgštimi iki pH 1, susintetinamas oksadiazolo darinys **12**. Taip pat ištirtas preliminarus hidrazonų **7a–e** antibakterinis aktyvumas naudojant gram teigiamas *Bacillus Subtilis* ir gram neigiamas *E. Coli* bakterijų kultūras.

Literatūros sąrašas

1. Ł. Popiołek // „Hydrazide–hydrazones as potential antimicrobial agents: overview of the literature since 2010“, 2017, *Chem. Res.* 26 t., nr. 2, p. 287–301.
2. K. Kairytė // „Synthesis and Biological Activity Characterization of Novel 5-Oxopyrrolidine Derivatives with Promising Anticancer and Antimicrobial Activity“, 2022, *Pharmaceuticals* 15t., nr. 8, 970.

1-ARIL-3a,8b-DIHIDRO-1H-BENZOFURO[2,3-D]IMIDAZOLŲ SUSIDARYMO TYRIMAS IR MECHANIZMO PAGRINDIMAS

Vilius Petraška*, Paulina Kaziukonytė, Ieva Žutautė, Algirdas Brukštus

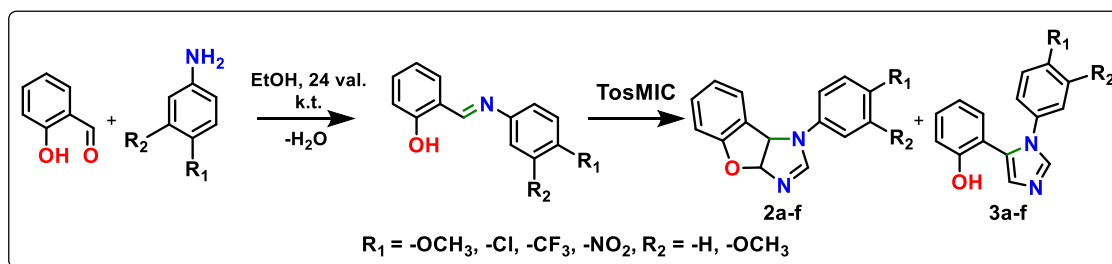
Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko g. 24, 03225, Vilnius

*vilius.petraska@gmail.com

Hsp90 (angl. k. *Heat Shock Protein*) yra visose, išskyrus archeobakterijų, karalystėse randamas molekulinis šaperonas, turintis 90 kDa molekulinę masę ir priklausantis šiluminio šoko baltymų šeimai. Vėžinėse ląstelėse Hsp90 dalyvauja migracijos, proliferacijos, metastazės, invazijos ir kituose procesuose. [1] Dėl šių priežasčių, per paskutinį dešimtmetį Hsp90 baltymas yra svarbus taikinytis vėžinių susirgimų bei neurodegeneratyvinių ligų [2] (pvz.: Alzheimerio ar Parkinsono) gydyme.

Van Leuseno imidazolų sintezė yra vienas iš naujų sintezės būdų, atrastų per pastarąjį šimtmetį. [3] Sintetinant Hsp90 slopiklius šiuo metodu, be standartinių produktų, diarilimidazolų (**3a-f**, 1 pav.), iš reakcijos mišinio buvo išskirti ir naują triciklinę sistemą turintys junginiai – 1-aril-3a,8b-dihidro-1H-benzofuro[2,3-d]imidazolai (**2a-f**, 1 pav.).

2,3-dihydrobenzofurano fragmentas aptinkamas įvairiuose gamtiniuose junginiuose, pvz.: (-)-hopeafenolyje, (+/-)-ε-viniferine, (+)-litosperminėje rūgštyje [4] ir daugelyje kitų, todėl svarbu ištirti naujus šios struktūros sintezės būdus, todėl šio darbo tikslas – susintetinti skirtingus pakaitus turinčius 1-aril-3a,8b-dihidro-1H-benzofuro[2,3-d]imidazolus (**2a-f**) ir nustatyti jų susidarymo mechanizmą.



1 pav. Iminų kondensacija ir imidazolo bei 1-aril-3a,8b-dihidro-1H-benzofuro[2,3-d]imidazolo (**2a-f**) susidarymas van Leuseno reakcijos metu

Pradiniai junginiai buvo gauti atliekant salicilo aldehido ir įvairių anilinių kondensacijos reakcijas. Tyrimo metu buvo bandyta nustatyti optimalias 1-aril-3a,8b-dihidro-1H-benzofuro[2,3-d]imidazolų (**2a-f**) susidarymo sąlygas bei ištirti šių junginių susidarymo mechanizmą. Darbo metu nustatyta, jog struktūroje esant elektronų akceptoriniams pakaitams gaunamos didesnės 1-aril-3a,8b-dihidro-1H-benzofuro[2,3-d]imidazolų (**2a-f**) išeigos, o esant elektronų donoriniams – mažesnės.

Literatūros sąrašas

1. S. K. Calderwood, Heat shock proteins and cancer: intracellular chaperones or extracellular signalling ligands?, 373 (2018) 1738.
2. N. Erekat, A. Al-Khatib, M. Al-Jarrah, Heat shock protein 90 is a potential therapeutic target for ameliorating skeletal muscle abnormalities in Parkinson's disease, Neural Regeneration Research, 9 (2014) 616–621.
3. A.M. van Leusen, J. Wildeman, O.H. Oldenziel, Base-Induced Cycloaddition of Sulfonylmethyl Isocyanides to C, N Double Bonds. Synthesis of 1, 5-Disubstituted and 1, 4, 5-Trisubstituted Imidazoles from Aldimines and Imidoyl Chlorides, Journal of Organic Chemistry, 42 (1977) 1153–1159.
4. L. Qin, D.D. Vo, A. Nakhai, C.D. Andersson, M. Eloffson, Diversity-Oriented Synthesis of Libraries Based on Benzofuran and 2,3-Dihydrobenzofuran Scaffolds, ACS Combinatorial Science, 19 (2017) 370–376.

1-FENILPIRAZOLO FRAGMENTĄ TURINČIŲ JUNGINIŲ CIKLIZACIJOS REAKCIJŲ TYRIMAS

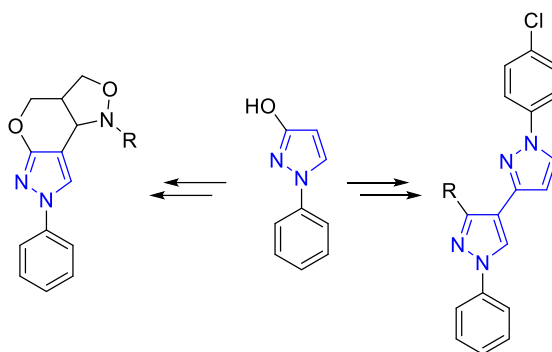
Ineta Meldaikytė^{*}, Vilija Kederienė

Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva

^{*}*ineta.meldaikyte@ktu.edu*

Pirazolas ir kiti šio heterociklo organiniai dariniai labai svarbūs medicininėje chemijoje, nes pasižymi labai įvairiomis naudingomis biologinėmis savybėmis. Daugelis vaistų savo sudėtyje turi veikliųjų medžiagų, turinčių pirazolo fragmentą: rimonabantas, celekoksibas, metamizolas ir kiti. Pirazolo dariniams būdingos antibakterinės, priešvėžinės, priešūždegiminės savybės ir kt. [1]. Įvairios pirazolo konjuguotos sistemos gali dalyvauti ligų gydyme, kurias sukelia aktyvios deguonies formos. Bipirazolo junginiai taip pat pritaikomi farmacijoje, nes gali veikti kaip antibakteriniai, priešvėžiniai, antituberkulioziniai preparatai ir kt. [2–4].

Darbo tikslas – susintetinti įvairias pirazolo darinių sistemas ir ištirti jų savybes.



1 pav. Principinė sintezės schema

Pirmojoje tyrimo dalyje, tarpinių reakcijų metu, veikiant pradinį pirazolo darinį įvairiais *N*-hidroksilaminais, gauti pakeisti nitrono junginiai. Nustačius optimaliausias reakcijos sąlygas, nitrono dariniai ciklinti iki pirazolo darinių, turinčių pirano[4,3-*c*]izoksazolo pagrindą.

Antroje tyrimo dalyje, susintetinti bipirazolo junginiai, iš tarpinių hidrazono darinių. Atlikus Pd-katalizuojamas Suzuki-Miyaura prijungimo reakcijas, bipirazolo junginiai veikti skirtingomis boro rūgštimis, dalyvaujant paladžio katalizatoriui. Gautų pirazolo junginių struktūros įrodytos branduolių magnetinio rezonanso ir masių spektrometrijos metodais.

Padėka. Tyrimams finansavimą skyrė Lietuvos mokslo taryba (LMTLT), sutarties Nr. [S-ST-22-21].

Literatūros sąrašas

1. Ş. Küçükgülzel *et al* // European Journal of Medicinal Chemistry, 2015, **97**, 786-815.
2. S. Akhramez *et al* // Arabian Journal of Chemistry, 2022, **15**, 1.
3. F. Malek *et al* // Research on Chemical Intermediates, 2014, **40**, 2, 681-687.
4. P. Mogile *et al* // MedChemComm, 2016, **7**, 7, 1405-1420.

3-BENZILOKSI-1-FENIL-1H,1H'-3,4'-BIPIRAZOLO DARINIŲ SINTEZĖ IR PIRMINIS BIOLOGINIO AKTYVUMO ĮVERTINIMAS

Ieva Bartkevičiūtė*, Vilija Keiderienė

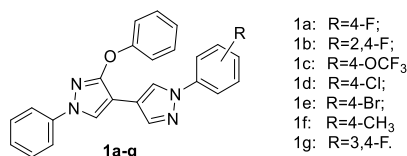
Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva

**ieva.bartkeviuciute@ktu.edu*

Pirazolo struktūrinis elementas pasižymi plačiu biologinių savybių spektru, todėl nemažai pirazolo darinių yra patvirtinti ir naudojami kaip medicininiai preparatai. [1] Tam tikromis sąlygomis susidaro galimybė papildomai ciklinti minėtas struktūras, kad gauti darinius su dviem pirazolo žiedais. Biciklinių pirazolo sistemų pritaikymo galimybės yra dar platesnės, šie junginiai gali pasižymėti prieštuberkuliozinėmis, priešuždegiminėmis, antibakterinėmis, antioksidacinėmis savybėmis, turi priešvėžinį potencialą [1-4]. Atlikti tyrimai rodo, kad biciklinės sistemos yra saugesnės dėl mažesnės nepageidaujamų poveikių rizikos, o skirtingų struktūrinių ypatumų parinkimas leidžia modeliuoti junginio funkcijas ir poveikį. [1-4]

Darbo tikslas – susintetinti grupę naujų biciklinių pirazolo darinių ir atlikti pirminį biologinio aktyvumo įvertinimą, nustatant produktų antibakterines ir antioksidacines savybes.

Tiksliniai pirazolo dariniai gauti remiantis alkilavimo, Vilsmeier-Haack ir kondensacijos reakcijų principais. Darbo metu atlikta išsami produktų struktūrinė analizė; tikslinių junginių antibakterinis poveikis nustatytas diskų difuzijos metodu, antioksidacinės savybės įvertintos pagal redukcinį potencialą ir DPPH radikalo redukcijos gebą.



1 pav. Tikslinių biciklinių pirazolo darinių 1a-g struktūros

Pakeistų bipirazolo darinių sintezė pradėta nuo pirazolo karbaldehido gavimo pagal žinomas metodikas. Tam atliktas hidroksipirazolo alkilinimas, po to įvykdyta Vilsmeier – Haack reakcija. Minėtų etapų produktas toliau veiktas skirtingais hidraziniais; susintetinti tarpiniai pirazolo dariniai. Pagal kondensacijos reakcijų principus atliktas tarpinių darinių ciklinimas ir sėkmingai susintetinti pakeisti bipirazolo junginiai 1a-g. Struktūra patvirtinta ir išnagrinėta panaudojant įvairius spektrometrinius ir spektroskopinius metodus.

Ištirtos susintetintų bipirazolo darinių antibakterinės savybės diskų difuzijos metodu panaudojant *Escherichia coli* ir *Bacillus subtilis* kaip bakterijų pavyzdžius. Pirminė analizė parodė, kad tirtos sistemos pasižymėjo vidutiniu arba aukštesniu efektyvumu. Atlikus antioksidacinių savybių įvertinimą nustatyta, kad perspektyviausi junginiai kaip pakaitą turėjo metilo grupę arba bent du fluoro atomus.

Tyrimai finansuoti Lietuvos mokslo tarybos (LMTLT) lėšomis, sutarties Nr. [S-ST-22-19].

Literatūros sąrašas

1. Mogle, P. P., Meshram, R. J., Hese, S. V., Kamble, S. S., Gacche, R. N., Dawane, B. S. // Synthesis and Molecular Docking Studies of a New Series of Bipyrazol-yl-thiazol-ylidene-hydrazinecarbothioamide Derivatives as Potential Antitubercular Agents. *Medicinal Chemistry Communications*, 2016, 7, 1405-1420.
2. Dawood, K. M., Abbas, A. A. // Synthetic Routes to Bioactive Bipyrazole Derivatives. *Chemistry Select*, 2021, 6 (3), 279-305.
3. Kalaria, P. N., Makawana, J. A., Satasia, S. P., Raval, D. K., Zhu, H.-L. // Design, Synthesis and Molecular Docking of Novel Bipyrazolyl Thiazolone Scaffold as a New Class of Antibacterial Agents. *Medicinal Chemistry Communications*, 2014, 5, 1555-1562.
4. Badr, M. H., Abd El Razik, H. A. // 1,4-Disubstituted-5-hydroxy-3-methylpyrazoles and Some Derived Ring Systems as Cytotoxic and DNA Binding Agents. Synthesis, in Vitro Biological Evaluation and in Silico ADME Study. *Medicinal Chemistry Research*, 2018, 22, 442-457.

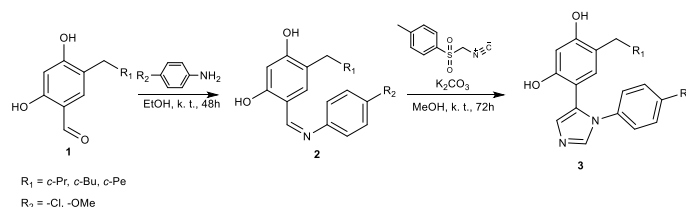
4-(CIKLOALKIL)-6-(1-(4-PAKEISTŲ)-1H-IMIDAZOL-5-IL ARBA -1,2,3-TIADIAZOL)BENZEN-1,3-DIOLIŲ SINTEZĖ

Kamilė Venskūnaitė*, Algirdas Brukštus

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

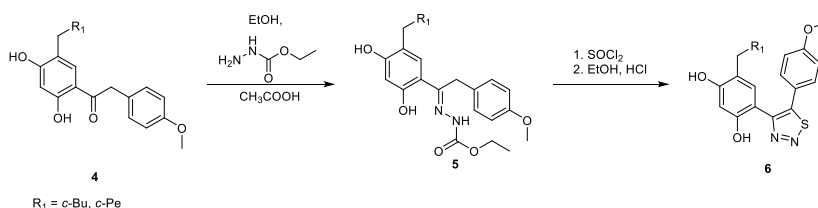
*kamilevenskunaite@chgf.stud.vu.lt

Molekulinių šaperonų klasei priklausantis baltymas Hsp90, kuris yra randamas visuose gyvuose organizmuose išskyrus archėjas, prisideda prie taisyklingo baltymų susilankstymo, padeda palaikyti baltymų stabilumą aukštesnėse temperatūrose ar ląstelėms esant streso būsenoje [1]. Dėl atliekamų svarbių funkcijų reguliuojant daugelį ląstelių baltymų, yra atliekama daug tyrimų, siekiant pritaikyti Hsp90 baltymą vėžinių susirgimų bei su neteisingu baltymų susilankstymu susijusių ligų kaip Parkinsonas ar Alzheimeris, gydymui [2]. Taip pat šiuo metu yra atliekami tyrimai, siekiant molekulinių šaperonų pritaikyti parazituojančių organizmų sukeltamų ligų gydyme [3]. Šio darbo tikslas – susintetinti junginius, kurie bus panaudoti baltymo šaperono Hsp90 slopinimo tyrimuose.



1 schema. 4-pakeistų 6-(1-(4-aryl)-1H-imidazol-5-il)benzen-1,3-diolių sintezės schema.

Šioje sintezėje aldehydai **1** buvo veikiami 4-metoksi- ir 4-chloranilinais kambario temperatūroje, etanolyje. Susidarę iminai **2** buvo ištirpinti metanolyje ir veikiami toluensulfonilmetilzocianidu bei kalio karbonatu kambario temperatūroje. Po šio etapo buvo gauti 4-pakeisti 6-(1-(4-aryl)-1H-imidazol-5-il)benzen-1,3-dioliai (**3**).



2 schema. 4-(cikloalkil)-6-(5-(4-metoksifenil)-1,2,3-tiadiazol-4-il)benzen-1,3-diolių sintezė.

Tiadiazolų **6** sintezėje junginiai **4** buvo paveikti etilo hidrazino karboksilatu. Šios reakcijos metu buvo gauti junginiai **5**. Ciklinimo reakcijos metu su tionilo chloridu ir prieš tai gautais **5** junginiais **5** gauti galutiniai junginiai, tiadiazolai **6**.

Nauji junginiai buvo susintetinti sėkmingai ir šiuo metu atliekami šių junginių jungimosi su Hsp90 baltymu tyrimai atliekami.

Literatūros sąrašas

1. Somogyvari, M.; Khatatneh, S.; Soti, C. Hsp90: From Cellular to Organismal Proteostasis. *Proteostasis. Cells* 2022, 11, 2479.
2. Schopf, F. H.; Biebl, M. M.; Buchner, J. The HSP90 chaperone machinery. *Nat Rev Mol Cell Biol* 2017, 18(6), 345–360.
3. Faya, N.; Penkler, D. L.; Bishop, Ö. T. Human, vector and parasite Hsp90 proteins: A comparative bioinformatics analysis. *FEBS Open Bio* 2015, 5, 916-927.

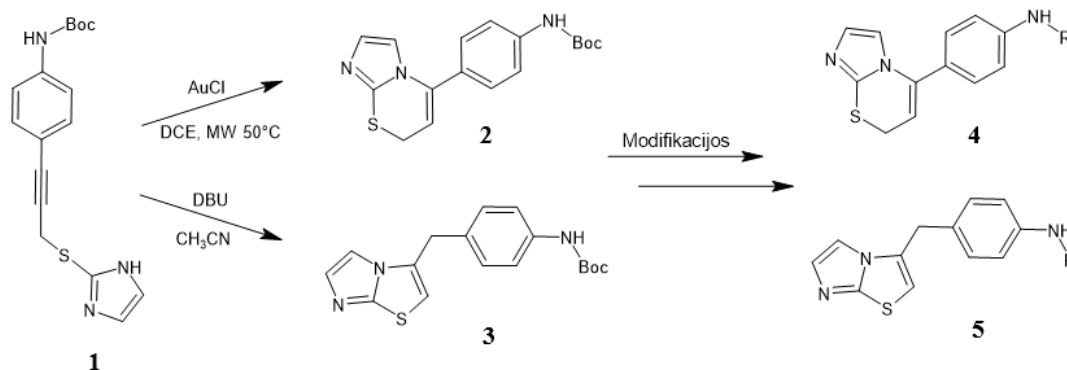
4-(IMIDAZO[2,1-*b*][1,3]TIAZIN-5-IL) IR 4-(IMIDAZO[2,1-*b*]TIAZOL-3-ILMETIL)ANILINŲ SINTEZĖ IR MODIFIKAVIMAS

Martyna Paulauskaitė*, Indrė Misiūnaitė, Ieva Žutautė

Chemijos institutas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva

**martyna.paulauskaite@chgf.stud.vu.lt*

Heterociklai, savo sudėtyje turintys azoto ir sieros atomus, yra sulaukę didelio mokslininkų susidomėjimo dėl savo biologinio aktyvumo ir taikymo farmacijoje, agrochemijoje ir medžiagų moksle [1,2]. Imidazotiazino ir imidazotiazolo fragmentą turintys junginiai gali būti potencialūs priešuždegiminiai, antioksidaciniai, antikokciniai [3], priešvėžiniai preparatai [4]. Naujausi mūsų laboratorijoje susintetintų imidazotiazinų tyrimai parodė potencialų β -amiloidų agregacijos slopinimą, kuris yra siejamas su įvairiomis ligomis [5]. Siekiant išsiaiškinti sąveiką su baltymais gerinančias funkcines grupes nuspręsta ištirti junginius, turinčius anilino fragmentą. Optimizuojant sintezės procesą galima pasitelkti funkcionalizuotus propargildarinius, kuriuos veikiant elektrofiliniu arba nukleofiliniu reagentu būtų gautos skirtingos norimos heterociklinės sistemos [6, 7]. Tad šio darbo tikslas – iš 4-(3-(imidazol-2-il)sulfanil)prop-1-in-1-il)anilino susintetinti 4-(imidazo[2,1-*b*][1,3]tiazin-5-il)- ir 4-(imidazo[2,1-*b*]tiazol-3-ilmetil)anilinus ir modifikuoti amino grupę, siekiant sukurti eilę junginių β -amiloidų agregacijos tyrimams.



1 pav. 4-(Imidazo[2,1-*b*][1,3]tiazin-5-il)anilino (**2**) ir 4-(imidazo[2,1-*b*]tiazol-3-ilmetil)anilino (**3**) sintezės schema

Optimizavus reakcijos sąlygas, pasirinktas pradinis junginys 4-(3-(imidazol-2-il)sulfanil)prop-1-in-1-il)anilinas (**1**), buvo susintetintas per kelias stadijas, įvedus apsauginę *tert*-butoksikarbonilgrupę. Reakcijoje su AuCl kaip katalizatoriumi iš pradinio junginio (**1**) buvo gautas tiazino fragmentą turintis heterociklas (**2**), o atliekant reakciją su baze – imidazotiazolas (**3**). Gautų skirtingų ciklų struktūros nustatytos ir įrodytos ^1H ir ^{13}C viendimensių ir dvidimensių BMR eksperimentų pagalba. Siekiant gauti įvairesnę anilino darinių imtį, deblokuoti anilinais **2**, **3** toliau gali būti modifikuojami.

Literatūros sąrašas

1. M. Garcia-Valverde, T. Torroba, *Molecules*, 2005, **10**, 2, 318-320
2. P. K. Sharma, A. Amin, M. Kumar, *The Open Medicinal Chemistry Journal*, 2020, **14**, 49-64
3. N. Slyvka, L. Saliyeva et al. *Biointerface Reserch in Applied Chemistry*, 2023, **13**, 2, 183-193
4. R.M. Sbenati, M.H. Semreen, et al. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2021, **29**, 1, 115897
5. A. Sakalauskas, M. Ziaunys et al. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, **24**, 6, 5991
6. B. Godoi, R. F. Schumacher, G.Zeni, *Chemical Reviews*, **2011**, *III*, 4, 2937–2980
7. W. Debrouwer, T. S. A. Heugebaert, B. I. Roman, C. V. Stevens, *Synthesis & Catalysis*, 2015, **357**, 14-15, 2975-3006

4-(PAKEISTUS BENZIL)BENZEN-1,3-DIOLIŲ, PREKURSORIŲ Hsp90 SLOPIKLIŲ PAIEŠKOJE, SINTEZĖ

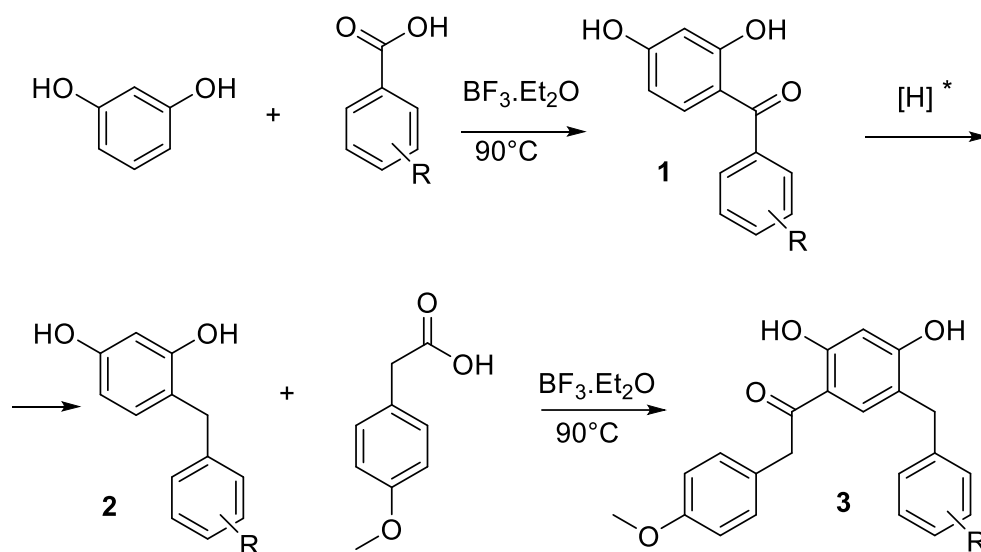
Gabija Griškonytė*, Algirdas Brukštus

Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva

*gabija.griskonyte@chgf.stud.vu.lt

Hsp90 šaperoninio baltymo slopikliai turi daug potencialo priešvėžinių vaistų paieškoje. Hsp90 – šiluminio šoko baltymas, kurio masė 90 kDa, svarbus ląstelės homeostazės palaikymui, padeda susilankstyti kitiems baltymams [1]. Šis baltymas dalyvauja vėžinių baltymų struktūros ir funkcijos palaikyme, todėl jis yra vienas iš pagrindinių terapinių taikinių onkologiniuose susirgimuose [2]. Atlikti tyrimai parodė, kad kai kurie Hsp90 slopikliai yra toksiškesni piktybinėms ląstelėms nei normaliems audiniams. Dauguma slopiklių blokuoja ATP prisijungimą prie Hsp90 N-galinio domeno ir taip skatina onkobaltymų skaidymą [3]. Šiuo tyrimu siekiama susintetinti 1-(5-(3-metoksi arba 3,4-dimetoksibenzil)-2,4-dihidroksifenil)-2-(4-metoksifenil)etan-1-onus **3**, kurie būtų pradiniai junginiai tolimesnėje Hsp90 slopiklių sintezėje.

Sintezė yra vykdoma trimis etapais. Pirmosios stadijos metu rezorcinolis acilinamas benzenkarboksirūgštimis, turinčiomis metoksipakaitus $R = 3\text{-OMe}, 3,4\text{-(OMe)}_2$, boro trifluorido dietileterato pertekliuje, 90° temperatūroje, 5 val. Susidarę ketonai **1** redukuoti taikant skirtingus būdus: su NaBH_3CN ir 1 M HCl, konc, HCl arba F_3CCOOH , maišant 12 val; NaBH_4 ir F_3CCOOH , maišant 24 val; H_2 , Pd-C ir EtOH. Gauti 4-(pakeisti benzil)benzen-1,3-dioliai **2** acilinti 4-metoksifenilacto rūgštimi, reakcijos sąlygos tokios pat kaip pirmoje stadijoje.



1 pav. Sintezės schema. [H]*: NaBH_3CN , 1 M HCl / konc, HCl / F_3CCOOH , 12 h; NaBH_4 , F_3CCOOH , 24 h; H_2 , Pd-C, EtOH. $R = 3\text{-OMe}, 3,4\text{-(OMe)}_2$.

Literatūros sąrašas

1. C.V. Cruz Junho, C. Amaral Bueno Azevedo, R. Stafim da Cunha, A. Rodriguez de Yurre, E. Medei, A. E. Marques Stingenhen and M. Sorelli Carneiro-Ramos // *Cells*, 2021, 10(8), 1939.
2. M. S. Gilardini Montani, N. Cecere, M. Granato, M. A. Romeo, L. Falcinelli, U. Ciciarelli, G. D'Orazi, A. Faggioni, M. Cirone // *Cancers (Basel)*, 2019, 11(5), 703.
3. G.Garg, A. Khandelwal, B. S.J. Blagg // *Adv Cancer Res*, 2016, 129, 51–88.

ALIUMOFOSFATŲ CEOTIPŲ SINTEZĖ IR ADSORBCINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Nedas Našlėnas*, Andrius Jaskūnas

Cheminės technologijos fakultetas, Kauno Technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva

* el. paštas: nedas.naslenas@ktu.edu

Pramonės sektoriaus vystymas, kartu su ekonomikos naudomis, lemia nuotekų, taigi ir vandens telkinių taršą sunkiųjų metalų jonais. Sunkiųjų metalų poveikis organizmams gali būti toksinis – galėtų lemti baltymų denatūravimą, organų sistemų veiklos apsunkinimą [1–2].

Aliumofosfatų ceotipai (arba $AlPO_4$ -n $AlPO$ -n, kur n – struktūros tipas) yra klasė neorganinių kristalinių junginių, kurie dėl struktūros panašumų yra lyginami su aliumosilikatų ceolitais. $AlPO$ sudaro pasikartojantys AlO_2^- ir PO_2^+ tetraedriniai fragmentai, kurių išsidėstymas nulemia unikalių mikroporų susidarymą [3]. $AlPO$ ceotipų gana didelio skersmens (pavyzdžiui, VPI-5 ceotipo poros skersmuo gali siekti 1,27 nm) mikroporos lemia junginių panaudojimą sunkiųjų metalų adsorbicijoje [3–4].

Darbo tikslas – susintetinti aliumofosfato ceotipą $AlPO$ -5 ir ištirti junginio adsorbicines savybes, vertinant vario (II) jonų adsorbiciją iš vandeninių tirpalų.

Tyrimo metu atlikta $AlPO$ -5 ceotipo sintezė. Tirtos skirtingos sintezės metodikos nenaudojant fluoridų, varijuojant reagentų santykius ir sintezės temperatūrą. Norimas rezultatas pasiektas remiantis Fang et al. (2016) metodika [5]. Produkto struktūra nustatyta atlikus RSD analizę. Adsorbicinės $AlPO$ -5 ceotipo savybės nustatytos vykdant Cu^{2+} jonų adsorbiciją ir pritaikant adsorbicijos pusiausvyros Lengmiūro ir Freundlichio izotermų modelius bei kinetikos pseudo pirmojo laipsnio ir pseudo antrojo laipsnio modelius. 1 lentelėje pateikti apskaičiuoti modelių parametrai.

1 lentelė. $AlPO$ -5 adsorbento adsorbicijos pusiausvyros ir kinetikos modelių parametrai.

Pusiausvyros modelis	Tiesinė lygties forma	Lygties parametrai		
Lengmiūro	$\frac{1}{q_e} = \frac{C_e}{q_\infty} + \frac{1}{q_\infty K_L} \cdot \frac{1}{C_e}$	q_∞ , mol/g	K_L , L/mol	R^2
		0,00271	15,093	0,979
Freundlichio	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	K_F	$1/n$	R^2
		0,0140	0,813	0,932
Kinetikos modelis	Tiesinė lygties forma	Lygties parametrai		
Pseudo pirmojo laipsnio	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	k_1 , min^{-1}	R^2	
		0,160	0,796	
Pseudo antrojo laipsnio	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	k_2 , $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2	
		55,953	0,505	

Lengmiūro modelis tinkamesnis aprašyti Cu^{2+} jonų adsorbicijai $AlPO$ -5 adsorbentu, tai galėtų reikšti adsorbicijos apsiribojimą monosluoksniu. Pseudo pirmojo laipsnio kinetikos modelio tinkamumas galėtų rodyti tiesioginę adsorbicijos greičio priklausomybę nuo adsorbato koncentracijos [6].

Literatūros sąrašas

1. Naef A. A. Qasem et al. // Npj Clean Water, 2021, **4**, 36, 1 – 15.
2. Rouholamin Biriaei et al. // Water Environment Research, 2017, **89**, 4, 337 – 347.
3. Gopinathan Sankar, Manuel Sánchez-Sánchez // Structure and Bonding, 2018, **178**, 251–303.
4. Liang Zhou et al. // Royal Society Open Science, 2021, **8**, 201322.
5. Yutang Fang et al. // Journal of Porous Materials, 2017, **24**, 2, 315 – 32.
6. Tapas Ranjan Sahoo, Benedicte Prelot // Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants, 2020, 161–222.

ANTIOKSIDACINIO AKTYVUMO ĮVERTINIMAS BEI PALYGINIMAS KVAPIOJO ROZMARINO (LOT. *ROSMARINUS OFFICINALIS* L.) IR VAISTINIO ŠALAVIJO (LOT. *SALVIA OFFICINALIS* L.) AUGALŲ LAŠTELIŲ KULTŪRŲ *IN VITRO* EKSTRAKTUOSE

Rugilė Gelčiūtė, Ilona Jonuškienė

Organinės chemijos katedra, Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
rugile.gelciute@ktu.edu

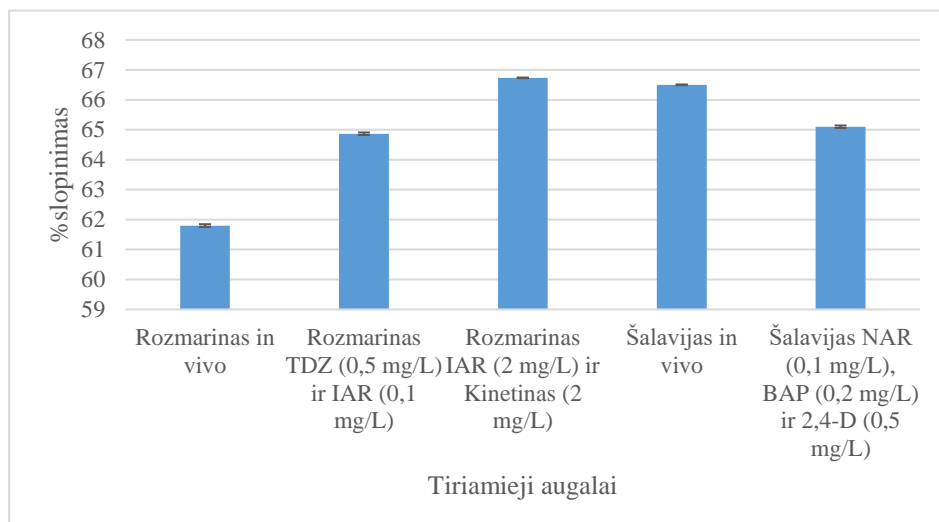
Kvapusis rozmarinas (lot. *Rosmarinus officinalis* L.) ir vaistinis šalavijas (lot. *Salvia officinalis* L.) priklauso Noretinių (lot. Lamiaceae) augalų šeimai. Tiriamųjų augalų antioksidacinės savybės yra apibūdinamos dėl jame esančių biologiškai aktyviųjų junginių, daugiausiai kavos rūgšties darinių [1]. Tai taip pat priklauso ir nuo įvairių polifenolinių junginių tokių kaip: rozmarino rūgštis, karnozolis, karnozo rūgštis ir kt.

Darbo tikslas – nustatyti ir palyginti kvapiojo rozmarino ir vaistinio šalavijo antioksidacinį aktyvumą augalų laštelių kaliaus kultūrų *in vitro* ir *in vivo* ekstraktuose.

Tyrimai atlikti Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Organinės chemijos katedroje, Biotechnologijos laboratorijoje.

Kvapiojo rozmarino ir vaistinio šalavijo kaliaus kultūros *in vitro* buvo suformuotos po 30 dienų maitinamosiose terpėse.

Antioksidacinis aktyvumas tiriamųjų augalų ekstraktuose nustatytas matuojant kiek procentų stabilus DPPH radikalo neutralizuoja fenoliniai junginiai.



2 pav. Kvapiojo rozmarino, vaistinio šalavijo *in vivo* ir *in vitro* ekstraktų DPPH radikalų slopinimas

Iš tyrimų metu gautų rezultatų (žr. 1 pav.), galima teigti jog didžiausiu antioksidaciniu aktyvumu prieš DPPH stabilų radikalą kaliaus kultūrose pasižymėjo rozmarino, augusio MS su IAR (2 mg/L) ir kinetinu (2 mg/L) terpėje, ekstraktas. Todėl galima daryti išvadą, kvapiojo rozmarino kaliaus kultūrų *in vitro* ekstraktas pasižymėjo didesniu antioksidaciniu aktyvumu, nes buvo daugiau fenolinių junginių, kurie neutralizavo DPPH radikalą.

Literatūros sąrašas

1. R. Couto, E. C. Conceição, L. T. Chaul, M. S. Oliveira, S. F. Alves, K. R. Rezende, M. T. F. Bara ir J. R. Paula // Validated HPLC-PDA method for rosmarinic acid quantification in rosemary, 2011, 30, 10, 1951– 1956.

APPLICATION OF DEEP EUTECTIC SOLENTS FOR THE DETERMINATION OF RESIDUAL SOLVENTS USING HEADSPACE GAS CHROMATOGRAPHY

Adei Abouhagger^{*}, Vilius Poškus

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry and Geosciences, Vilnius University,
Naugarduko st. 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania

^{*} *adei.abouhagger@chgf.stud.vu.lt*

In pharmaceutical industry organic solvents are commonly used in production processes and their residues can be present in intermediate and final products. Consequently, residual organic solvents (ROS) may be unavoidable in the final pharmaceutical products even after application of solvent removal techniques [1]. For that reason, ICH Harmonized Guidelines were adopted to regulate methods for determination of residual solvents [2]. Gas chromatography (GC) technique is considered the most efficient analytical method for determination of residual solvents in the pharmaceutical industry products [3]. Finding greener and more efficient methods is of growing interest in analytical chemistry.

Deep eutectic solvents have been investigated in many fields of chemistry including analytical chemistry due to advantageous properties over the traditional organic solvents [4]. The aim of this work is to investigate the application of different deep eutectic solvents (DESs) as potential calibration media for determination of commonly present residual organic solvents in pharmaceutical products.

Investigation objective and methods

The preparation of deep eutectic solvents (Table 1) was carried out using microwave reactor Monowave 450 (Anton Paar).

Table 1. Components and conditions used in DES synthesis.

HBA	HBD 1	HBD 2	Molar ratio	Water additive %	Temp. (°C)	Time (s)
ChCl	Urea	-	1:2	0	70	30
ChCl	CA	Glu	1:1:1	15	80	90
ChCl	CA	Glu	1:1:1	20	80	90
ChCl	CA	-	1:1	15	80	60
ChCl	CA	-	1:1	20	80	60
ChCl	Glu	-	1:1	15	80	30
ChCl	Glu	-	1:1	20	80	30

HBA – hydrogen bond acceptor, HBD – hydrogen bond donors, ChCl – Choline chloride Glu – glucose, CA – citric acid monohydrate.

Headspace gas chromatography analysis was performed using PerkinElmer Clarus 580 series gas chromatograph (PerkinElmer, USA) equipped with a flame ionization detector. The analysis was performed on 6 DESs as the diluent media spiked with a mixture of 9 common residual organic solvents in pharmaceuticals.

Results and discussion

6 DESs were synthesized and investigated for their efficiency as a calibration media for headspace GC determination of organic residual solvents. Normalized recoveries of organic solvents are given in **Fig. 1**.

	Acetone	Carbon tetrachloride	Ethanol	Acetonitrile	Chloroform	1-propanol	1-butanol	Cumene	Chlorobenzene
ChCl-CA-Glu 15% H ₂ O	91%	100%	100%	97%	100%	100%	100%	100%	100%
ChCl-CA-Glu 20% H ₂ O	66%	100%	73%	74%	91%	74%	78%	96%	93%
ChCl-CA 15% H ₂ O	70%	96%	77%	75%	87%	77%	77%	95%	94%
ChCl-CA 20% H ₂ O	51%	97%	57%	56%	82%	60%	64%	93%	89%
ChCl-Glu 15% H ₂ O	92%	98%	95%	94%	83%	90%	87%	95%	93%
ChCl-Glu 20% H ₂ O	79%	100%	82%	81%	86%	84%	89%	99%	95%
ChCl-Urea	100%	91%	96%	100%	74%	84%	76%	90%	89%

Percent Abundance (based on peak area)

Fig. 1. Normalized percent abundance of different residual solvents in 6 DES as calibration media.

Residual solvents were categorized as polar solvents (acetone, ethanol, acetonitrile, etc.) showed greater recovery dependence on the used DES, which can be attributed to the DESs composition of the rich hydrogen bond network, which can interact with the polar solvents and hence lower the transfer to the headspace. In contrast, non-polar solvents including cumene, chlorobenzene, and carbon tetrachloride did not exhibit a significant change in response to the type of DES used, which can be attributed to their greater recovery from the DESs.

ChCl-CA-Glu with a 15% content of water showed the highest percent abundance compared to the other investigated DESs, therefore it is the most efficient DES for accurate residual solvent determination.

Conclusions

1. The synthesis of six deep eutectic solvents was carried out using microwave-assisted method.
2. The efficiency of headspace gas chromatography determination of 9 different residual solvents was evaluated using different DESs as calibration media, where polar solvents showed greater recovery dependence on the nature of used DES.
3. Choline chloride : Citric Acid monohydrate : Glucose (1:1:1) with 15% water content was shown to be the most efficient calibration media for the residual solvent analysis using headspace GC method.

References

1. K. Grodowska and A. Parczewski, "Organic solvents in the pharmaceutical industry".
2. K. Grodowska and A. Parczewski, "Analytical methods for residual solvents determination in pharmaceutical products".
3. M. J. Rocheleau, M. Titley, and J. Bolduc, "Measuring residual solvents in pharmaceutical samples using fast gas chromatography techniques," *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, vol. 805, no. 1, pp. 77–86, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.jchromb.2004.02.018.
4. M. A. R. Martins, S. P. Pinho, and J. A. P. Coutinho, "Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures," *J Solution Chem*, vol. 48, no. 7, pp. 962–982, Jul. 2019, doi: 10.1007/s10953-018-0793-1.

ARTIMĄJA INFRARAUDONŲJŲ SPINDULIŲ ABSORBCIJA PASIŽYMINČIŲ ORGANINIŲ PUSLAIDININKIŲ, SKIRTŲ FOTODETEKTORIAMS, SINTEZĖ

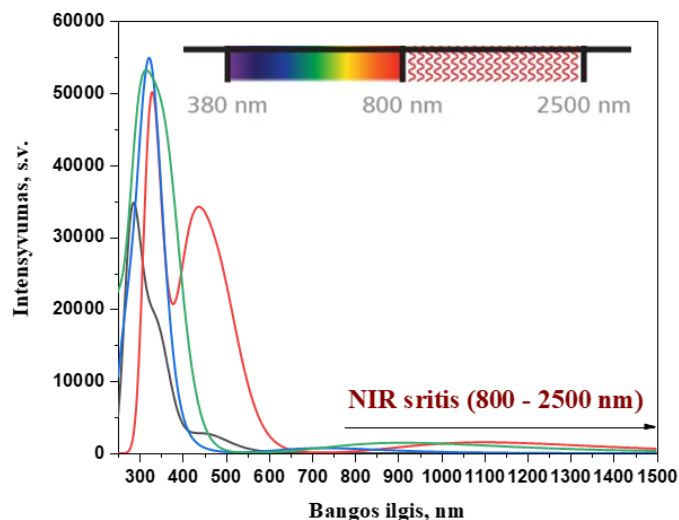
Saimonas Pakštys^{*}, Viktorija Andrulevičienė, Juozas Vidas Gražulevičius

Cheminės technologijos fakultetas, Kauno Technologijos Universitetas, Kaunas, Lietuva

^{*}saimonas.pakstys@ktu.edu

Organiniai fotodetektoriai – šviesai jautrūs prietaisai, kurie absorbuodami fotonus sukuria elektrinį impulsą. Fotodetektorius sudarytas iš dviejų pagrindinių dalių: aktyvaus organinio puslaidininkio sluoksnio, kuris atsakingas už fotonų absorbciją ir eksitonų generavimą, ir dviejų elektrodų, kurie po eksitono disociacijos pritraukia ir surenka laisvuosius krūvininkus – skyles ir elektronus [1]. Fotodetektoriaus atsakas priklauso nuo krintančios šviesos bangos ilgio, todėl tam tikras detektorius reaguoja tik tam tikrame optinio spektro diapazone. Pagal tai fotodetektoriai skirstomi į tris grupes: ultravioletinės, regimosios šviesos ir artimosios infraraudonosios spinduliuotės detektorius [2].

Artimosios infraraudonosios (NIR) spinduliuotės fotodetektoriai yra plačiai naudojami medicininėje diagnostikoje kuriant biomedicininio vaizdavimo technologijas, nes NIR šviesa turi gerą pralaidumą odos ir audinių atžvilgiu, bei yra saugi - nežaloja gyvo organizmo [3]. Taip pat derinant NIR fotodetektorius su kitais jutikliais, pavyzdžiui, fotopletizmografais, yra gaminama nešiojama medicininė elektronika. [3].



1 pav. Potencialių organinių NIR junginių teoriniai absorbcijos spektrai (TD-DFT B3LYP 6-31G (d,p))

Organinių fotodetektorių aktyvųjų sluoksnį sudaro donoro (D) ir akceptorius (A) mišinys arba D-A struktūros junginys. Šios darbo tikslas – susintetinti NIR absorbcija pasižyminčius organinius puslaidininkius. Aromatiniai malononitrilo dariniai, turintys du donorinius fragmentus, buvo gauti vykdant kelių pakopų sintezę. Buvo tiriamos susintetintų junginių terminės, fotofizikinės ir elektrocheminės savybės. Gauti rezultatai buvo analizuojami pasitelkus kvantinės chemijos metodus. Nustatyta, kad gauti junginiai yra potencialūs kandidatai NIR fotodetektoriams gaminti.

Literatūros sąrašas

1. N. Bahra, // Photodetectors. Materials, Devices and Applications, 2016
2. D. Yang, D. Ma // Advanced Optical Materials, 2018, 7, 1, 7 - 8.
3. Q. Li, Y. Guo, Y. Liu // Chemistry of Materials, 2019, 31, 17, 6359 - 6379.

AUGIMO HORMONŲ ĮTAKOS LINŲ (LOT. *LINUM USITATISSIMUM* L.) ANTIOKSIDACINIAM AKTYVUMUI IR BIOAKTYVIŲJŲ JUNGINIŲ SUSIDARYMUI TYRIMAS

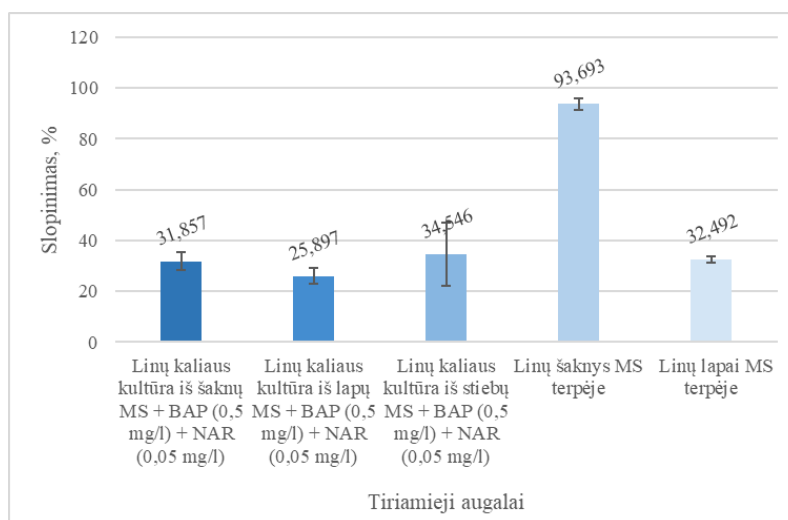
Goda Petraitytė, doc. Ilona Jonuškienė

Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
goda.petraityte@ktu.edu

Sėjami linai (lot. *Linum usitatissimum* L.) yra vieni iš seniausių aliejinių augalų kultūrų, kurie išsiskiria savo daugiakomponentine sistema, kaupianti bioaktyviuosius junginius: baltymus, fenolinius junginius (lignanai, flavonoidai), α -linoleno rūgštį, maistines skaidulas, vitaminus, mineralus, tirpius polisacharidus ir kt. [1,2].

Darbo tikslas – nustatyti augimo hormonų įtaką linų (lot. *Linum usitatissimum* L.) antioksidaciniam aktyvumui ir bioaktyviųjų junginių susidarymui.

Vienas iš antioksidacinių metodų yra DPPH metodas, kuris yra skirtas įvertinti tiriamųjų augalų ekstraktų antioksidacinį aktyvumą. Pagal šį metodą apskaičiuojama kiek 2,2-difenil-1-pikrilhidrazilo (DPPH) radikalo yra neutralizuojama fenoliniais junginiais [3]. Šiame tyrime buvo naudojami šie tiriamojo augalo ekstraktai: linų kaliaus kultūra iš šaknų, augusi MS terpėje su BAP (0,5 mg/l) ir NAR (0,05 mg/l), linų kaliaus kultūra iš lapų, augusi MS terpėje su BAP (0,5 mg/l) ir NAR (0,05 mg/l), linų kaliaus kultūra iš stiebų, augusi MS terpėje su BAP (0,5 mg/l) ir NAR (0,05 mg/l), linų sėmenys, linų šaknys ir lapai, augę MS terpėje.



1 pav. Tiriamųjų augalų ekstraktų DPPH % slopinimo įvertinimas

Nustatyta, kad linų didžiausiu antioksidaciniu aktyvumu pagal DPPH metodą (1 pav.) pasižymėjo linų šaknų, augusių MS terpėje ir linų kaliaus kultūros iš stiebų, augusių MS terpėje su BAP (0,5 mg/l) ir NAR (0,05 mg/l), ekstraktai.

Literatūros sąrašas

1. K. K. Singh, D. Mridula, Jagbir Rehal ir P. Barnwal // Flaxseed: A Potential Source of Food, Feed and Fiber, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2011, 51, 3, 210-222.
2. Raghuwanshi VP, Agrawal RS and Mane KA // Flaxseed as a functional food: A review, Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, 2019, 8, 3, 352-354.
3. Baliyan S, Mukherjee R, Priyadarshini A ir kt. // Determination of Antioxidants by DPPH Radical Scavenging Activity and Quantitative Phytochemical Analysis of Ficus religiosa, Molecules, 2022, 27, 1326, 1-19.

BIOLOGIŠKAI AKTYVINTŲ ANGLIŲ REAKTORIAUS EFEKTYVUMO TYRIMAI

Paulina Bučinskaitė, Inga Urniežaitė

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

paulina.bucinskaite@ktu.edu

Įvadas

Kintant klimatui vis daugiau regionų susiduria su vandens trūkumo problema. Didelė vandens dalis daugelyje šalių vis dar yra iššvaistoma, užteršiama ir tvarkoma netvariai, todėl išgaunamo vandens kiekio gali nepakakti poreikiams patenkinti. Užterštas vanduo yra netinkamas vartoti ir mažina prieinamus švaraus vandens išteklius bei – sukelia neigiamą poveikį aplinkai. Taip pat vandens stygius daro tiesioginę įtaką augantiems pasėliams ir gyvūnams, o tai gali sukelti maisto trūkumą ir badą. Trūkstant vandens, žemo išsivystymo šalyse žmonės yra priversti gerti nešvarų vandenį, nėra užtikrinami elementarios higienos poreikiai, tai gali sukelti šiltinės ir kitų ligų protrūkius. Neigiama įtaka daroma ir gamtinei biologinei įvairovei, sausumos ir vandenų ekosistemoms [1]. Vienas iš vandens tausojimo būdų yra pakartotinis jo naudojimas bei efektyvus nuotekų valymas prieš išleidžiant į aplinką. Siekiant padidinti esamų klasikinių nuotekų valymo įrenginių efektyvumą, gali būti pritaikyta biologiškai aktyvintų anglių sistema, skirta nuotekų valymui. Biologiškai aktyvintos anglys leidžia pasiekti didesnę teršalų pašalinimo iš nuotekų laipsnį. Aktyvintosios anglys pasižymi dideliu paviršiaus plotu, gera deguonies ir organinių medžiagų adsorbcija, todėl jos yra labai perspektyvus būdas patobulinti biologinio nuotekų valymo procesą. Šioje sistemoje aktyvintosios anglys yra tarsi nešikliai, su imobilizuotais mikroorganizmais. Mikroorganizmai dauginasi anglių paviršiuje suformuodami bioplėvelę ir tokia biologiškai aktyvintų anglių sistema gali vienu metu ir adsorbuoti, ir biologiškai skaidyti nuotekose esančius teršalus. Biologiškai aktyvintų anglių sistema yra pagrįsta aktyvintųjų anglių dalelių, mikroorganizmų, ištirpusio deguonies ir teršalų sąveika vandens tirpale [2]. Ši sistema plačiausiai taikoma geriamo vandens gryninimui bei pažangiam nuotekų valymui. Vis dažniau biologiškai aktyvintųjų anglių sistemose yra naudojamos anglys pagamintos pirolizės būdu iš atsinaujinančių žaliavų, tokių kaip ryžių ar kokosų lukštai, kukurūzų burbulės ir kt. Biomasės atliekos yra pasižyminčios savybėmis, tinkamomis aktyvintų anglių gamybai, tačiau pagamintų anglių kokybė ir efektyvumas priklauso nuo naudojamų atliekų cheminės sudėties ir anglių gavybos būdų [3]. Būtina pažymėti, kad didėjantis aktyvintųjų anglių gaminimas iš biomasės atliekų prisideda prie aplinkos užterštumo mažinimo ir žiedinės ekonomikos principų įgyvendinimo.

Darbo tikslas – įvertinti biologiškai aktyvintų anglių reaktoriaus darbo efektyvumą.

Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimo objektas – biologiškai aktyvintųjų anglių (BAA) sistema.

Tyrimui atlikti buvo sukonstruoti du lygiagretūs reaktoriai, kurių veikimas buvo identiškas, tačiau viename iš jų vyko įprastas biologinis valymas aktyviuoju dumbly (AD), o kitame vyko kombinuotas valymo procesas aktyviojo dumblo ir aktyvintųjų anglių sistemoje (1 pav.). BAA reaktoriaus įkrovai tyrimo metu buvo naudojama komercinė anglis COL – L900, pagaminta aktyvuojant bituminę anglį aukštos temperatūros garais [4]. Reaktoriai užpildyti 6 g/L koncentracijos aktyviuoju dumbly, į BAA reaktorių pridedant 20 g/L aktyvintųjų anglių.

Analitiniams tyrimams buvo naudotas HI 83300 fotometras su HI839800 mineralizatoriumi (HANNA Instruments, JAV) azoto, fosforo, fosfatų, nitratų analizei, o bendros organinės anglies koncentracijos nustatymui naudotas TOC-L (SHIMADZU, JAV) analizatorius.

Bendro azoto koncentracijos vandenyje nustatymas buvo atliekamas naudojant HANNA bendro azoto mažo diapazono analizės rinkinį. Naudojamas chromotropinis rūgštinis metodas, kurio apimamas diapazonas yra nuo 0,0 iki 25,0 mg/l, skiriamoji geba



3 pav. Tyrimo reaktorių stendas

0,1 mg/l, bangos ilgis 420 nm. Bendro fosforo koncentracijos vandenyje nustatymas buvo atliekamas naudojant HANNA bendro azoto analizės rinkinį. Naudojamas EPA metodas, kurio apimamas diapazonas yra nuo 0,0 iki 1,15 mg/l, skiriamoji geba 0,01 mg/l, bangos ilgis 610 nm. Fosfatų koncentracijos vandenyje nustatymas – tyrimas atliekamas naudojant HANNA fosfatų analizės rinkinį. Naudojamas askorbo rūgšties adaptacijos metodas, kurio apimamas diapazonas yra nuo 0,0 iki 2,50 mg/l, skiriamoji geba 0,01 mg/l, bangos ilgis 610 nm. Nitratų koncentracijos vandenyje nustatymas – tyrimas atliekamas naudojant HANNA nitratų koncentracijos analizės rinkinį. Naudojamas kadmio redukcijos adaptacijos metodas, kurio apimamas diapazonas yra nuo 0,0 iki 30,0 mg/l, skiriamoji geba 0,1 mg/l, bangos ilgis 525 nm.

Anglies charakterizavimo tyrimas - adsorbento paviršiaus plotas buvo analizuojamas Lietuvos energetikos institute (LEI). Tyrimai atlikti naudojant kietųjų kūnų porų dydžio bei savitojo paviršiaus ploto analizatorių „Quantachrome AUTOSORB-iQ-K/MP“. Savitasis adsorbento paviršiaus plotas nustatytas Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizės metodu. Anglies adsorbcijos efektyvumas buvo tiriamas adsorbuojant pasirinktą organinį junginį - metileno mėlį. Tyrimas buvo atliekamas 24 valandas, darant mėginių dublikatus, imant mėginius po 1, 2, 4, 8, 24 valandų nuo adsorbcijos pradžios. Pradinė metileno mėlio koncentracija vandenyje – 10 mg/L, anglies kiekis 10 g/L.

Aktyviojo dumblo mikroskopavimas atliktas suspausto lašo metodu, naudojant LEICA BM E mikroskopą, dumblo mikroskopavimas buvo atliekamas kas dvi savaites viso eksperimento metu.

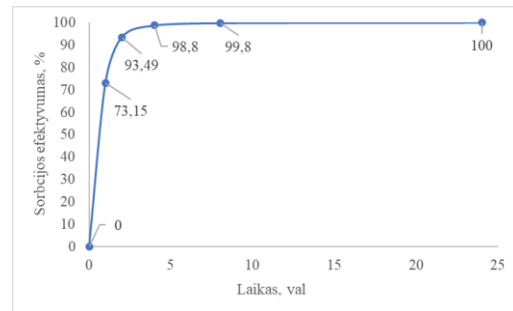
Rezultatai ir jų aptarimas

1. Naudotų aktyvintųjų anglių charakterizavimas

Siekiant eksperimentiškai įvertinti tyrimuose naudotų aktyvintųjų anglių COL – L900 paviršiaus plotą buvo atliekamas BET tyrimas. Atlikus analizę nustatyta, kad aktyvintųjų anglių COL – L900 paviršiaus plotas yra 939,7 m²/g. Įprastai aktyvintųjų anglių paviršiaus plotas svyruoja 500 – 1500 m²/g.

2. Anglies adsorbcijos efektyvumo nustatymas

Metileno mėlis yra dažniausiai naudojamas indikatorius, leidžiantis įvertinti adsorbcijos efektyvumą, naudojant įvairius adsorbentus. Atlikus adsorbcijos tyrimą, buvo pastebėta, kad 10 g/L aktyvintųjų anglių pilnai sorbuoja 10 mg/L metileno mėlio per 24 valandas. Didžiausias sorbcijos greitis stebėtas pirmąją tyrimo valandą, po kurios aptikta 2,7 mg/L likutinė metileno mėlio koncentracija, o praėjus 24 tyrimo valandoms metileno mėlio vandenyje aptikta nebuvo (2 pav.).

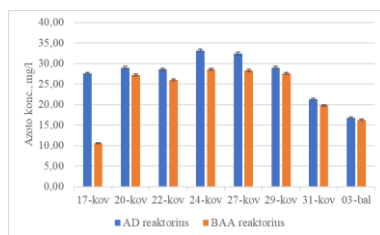


4 pav. Adsorbcijos efektyvumas

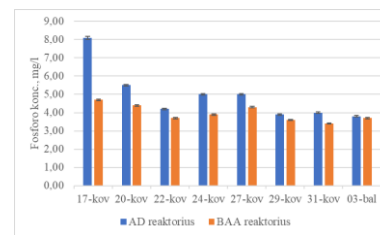
3. Reaktoriaus efektyvumo tyrimas

3.1. Azoto ir fosforo šalinimo efektyvumas

Šio tyrimo metu buvo stebimos azoto ir fosforo koncentracijos AD ir BAA reaktoriuose išvalytose nuotekose. Iš 3 pav. ir 4 pav. matosi, kad biologiškai aktyvintų anglių sistemoje azotas ir fosforas buvo šalinami efektyviau nei klasikinėje aktyviojo dumblo valymo sistemoje. Visą eksperimentinių tyrimų laikotarpį – azoto ir fosforo koncentracijos buvo didesnės nuotekose po valymo aktyviojo dumblo reaktoriuje.

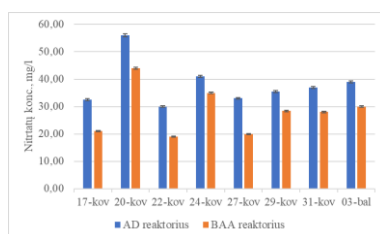


5 pav. Azoto koncentracijos reaktoriuose

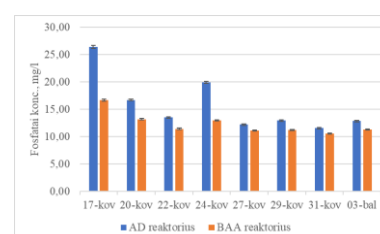


6 pav. Fosforo koncentracijos reaktoriuose

Nitratų koncentracijos aptiktos pakankamai didelės abėjuose reaktoriuose (5 pav.). Remiantis gautais rezultatais daroma prielaida, kad nitrifikacija vyko sklandžiai ir efektyviai. Nevalytose nuotekose azotas yra amonio formoje, nitrifikacijos proceso metu reaktoriuje jis yra oksiduojamas iki nitratų, o denitrifikacijos metu nitratai redukuojami iki nitritų, o pastarieji iki dujinio azoto, kuris pasišalina iš nuotekų dujinėje formoje. Reaktoriuose taip pat pastebėtos ir didelės fosfatų koncentracijos. (6 pav.). Fosforo šalinimas yra pagrįstas polifosfatus kaupiančių bakterijų veikla, jos sukaupia daugiau fosforo negu jo reikia ir tokiu būdu jis yra kaupiamas dumble, iš sistemos pašalinamas su pertekliniu veikliuoju dumbliu.

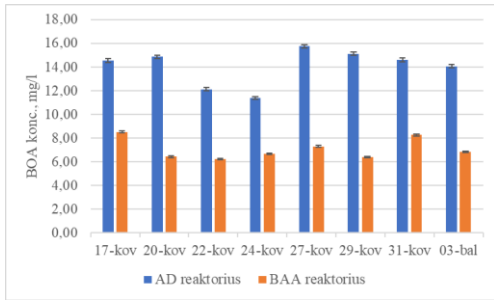


7 pav. Nitratų koncentracija reaktoriuose



8 pav. Fosfatų koncentracija reaktoriuose

3.2. Organinių junginių šalinimo efektyvumas

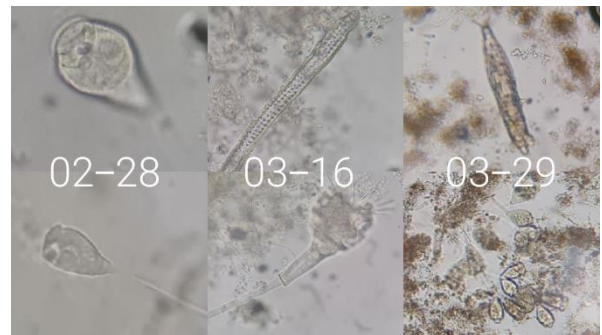


9 pav. BOA koncentracija reaktoriuose

Bendros organinės anglies koncentracijos vandenyje tyrimai leidžia įvertinti bendrą nuotekų užterštumą organiniais junginiais. Tyrimų metu nustatyta, kad biologiškai aktyvintųjų anglių sistemos reaktoriuje organiniai teršalai buvo šalinami nuo 41 iki 58 % geriau, negu aktyviojo dumblo sistemoje (7 pav.). Gauti rezultatai patvirtina teigiamą aktyvintųjų anglių naudojimo efektą biologinio nuotekų valymo sistemose, siekiant kuo efektyviau iš nuotekų pašalinti organinius teršalus.

3.3. Aktyviojo dumblo biocenozės tyrimai

Aktyviojo dumblo mikroskopavimas buvo atliekamas kas dvi savaites, viso tyrimo metu tirti mėginiai pasižymėjo sveiko ir kokybiško aktyviojo dumblo savybėmis (8 pav.). Eksperimento tyrimo pradžioje vyravo smulkieji blakstientieji pirmuonys, praėjus kiek daugiau nei 2 savaitėms buvo aptiktos kirmėlės ir verpetės. Tyrimo pabaigoje, buvo pastebėtos verpetės – *Dicranophorus forcipatus*, bei sėsliosios infuzorijos, panašios į *E. bimarginata*.



10 pav. Aptikti pirmuonys

Išvados

1. Aktyvintųjų anglių reaktoriaus įkrovai naudotų aktyvintųjų anglių COL – L900 išmatuotas paviršiaus plotas siekė 939,7 m²/g. Anglys pasižymėjo geromis metileno mėlio sorbcinėmis savybėmis, 10 g/L anglių kiekis pilnai sorbavo 10 mg/L metileno mėlio per 24 valandas.
2. Azoto ir fosforo šalinimo efektyvumas biologiškai aktyvintųjų anglių reaktoriuje buvo geresnis negu aktyviojo dumblo reaktoriuje, bendrojo azoto atveju BAA sistema veikė nuo 3 iki 62 % efektyviau, fosforo – nuo 3 iki 42 %.
3. Bendros organinės anglies šalinimo efektyvumas BAA reaktoriuje buvo nuo 41 iki 58 % didesnis negu AD reaktoriuje. Gauti rezultatai patvirtino BAA sistemos taikymo tinkamumą efektyvesniam organinių teršalų pašalinimui iš nuotekų pasiekti.

Literatūros sąrašas

1. Huggins, X., Gleeson, T., Kummu, M., Zipper, S. C., Wada, Y., Troy, T. J., & Famiglietti, J. S. (2022). Hotspots for social and ecological impacts from freshwater stress and storage loss. *Nature Communications*, 13(1), 439.
2. Jin, P., Jin, X., Wang, X., Feng, Y., & Xiaochang. (2013). Biological activated carbon treatment process for advanced water and wastewater treatment. In *Biomass Now - Cultivation and Utilization*. InTech.
3. Gayathiri, M., Pulingam, T., Lee, K. T., & Sudesh, K. (2022). Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 294(133764), 133764.
4. Mellifiq. COL-L900 granular coal based activated carbon. <https://mellifiq.com/wp-content/uploads/sites/2/2022/03/COL-L900.pdf>.

CELIULIOZĖS AEROGELIO KOMPOZITAI: GAMYBA, TYRIMAS IR TAIKYMAS

Eglė Sirtautė*, vad. prof. dr. Tatjana Paulauskienė

Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas, Inžinerijos katedra, Klaipėdos universitetas, Klaipėda, Lietuva
*egle.sirtaute@ku.lt

Įvadas

Nafta – iškastinis kuras, kurį naudojame savo namams šildyti, elektros gamybai, automobilių bei laivų degalams ir kitiems ekonomikos sektoriams. Tačiau, kai nafta išsilieja, tai sukelia neigiamą įtaką žmogaus sveikatai, ekosistemoms ir jų mitybos grandinėms, paviršiniams ir požeminiams vandenims bei ekonomikai.

Naftos išsiliejimai yra dažnesni nei mes galvojame. Kasmet viso pasaulio vandenynuose išsilieja tūkstančiai litrų naftos. Naftos išsiliejimai pasitaiko naftos terminaluose vykdant naftos perpylimo darbus, remontuojant arba utilizuojant laivus, avarijų metu arba gręžimo metu išgaunant naftą jūroje. Po naftos išsiliejimo pasekmės vietinėms ekosistemoms ir ekonomikai gali būti jaučiamos dešimtmečius.

Siekiant neutralizuoti ir pašalinti naftos teršalus iš aplinkos taikomi mechaniniai, cheminiai ir biologiniai metodai [1]. Vienas iš metodų adsorbuoti vandenyje pasklidusią naftą yra sorbcinių medžiagų, kaip pavyzdžiui, aerogeliai panaudojimas. Aerogeliai – tai mažo tankio, didelio paviršiaus ploto, poringumo ir efektyvumo, mažų eksploatacinių sąnaudų ir paprasto naudojimo sorbcinės medžiagos [2]. Siekiant pereiti prie tvarios ir atsakingai išteklius naudojančios ekonomikos aerogeliam gaminti pradėtos naudoti įvairios atliekos bei mažos likutinės vertės produktai [3]. Dažniausiai tai būna celiuliozės pagrindo atliekos, susidaranti įvairiuose gamybos ar žemės ūkio sektoriuose. Siekiant pritaikyti celiuliozės pagrindo aerogelius masinei gamybai adsorbuojant naftos produktus, juos būtina sukurti mechaniškai stabilius ir naudojamus pakartotinai. Aerogelio mechaninis stabilumas lemia aerogelio formos išlaikymą ir atsparumą gniuždymui siekiant aerogelius panaudoti bent keletą kartų.

Darbo tikslas – sukurti mechaniškai stabilų celiuliozės aerogelio kompozitų gamybos, panaudojant celiuliozę turinčias atliekas, technologinius principus, pagaminti aerogelius ir ištirti jų sorbcinę gebą sorbuojant žaliavinę naftą.

Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimų metu naudojome įmonės gamybos procese susidarantią popieriaus atlieką, bulvių krakmolą bei kanapių stiebus iš ekologinio ūkio. Tirpalo proporcija tokia, jog 100 ml tirpalui prireiks 80 ml kambario temperatūros distiliuoto vandens bei 20 ml karšto distiliuoto vandens. 20 ml karšto distiliuoto vandens ištirpinama nuo 0,1 iki 0,5 g krakmolo, priklausomai nuo tirpalo koncentracijos. Lygiagrečiai gaminamas tirpalas su popieriumi. Tam reikia 80 ml distiliuoto vandens bei nuo 1 iki 5 g popieriaus atliekų, priklausomai nuo tirpalo koncentracijos. Gaminant mėginius su kanapių pluoštu, į tirpalą dedama po pusę anksčiau naudoto krakmolo kiekio ir tiek pat malto kanapių pluošto. Vėliau šie tirpalai sumaišomi ir susmulkinami smulkintuvu IKA T25 digital ULTRA-TURRAX. Remiamasi anksčiau atliktų tyrimų su popieriaus atliekų metodika, ją patobulinant [4; 6].

Aerogelių ruošimo eigą pateikta 1 paveiksle.



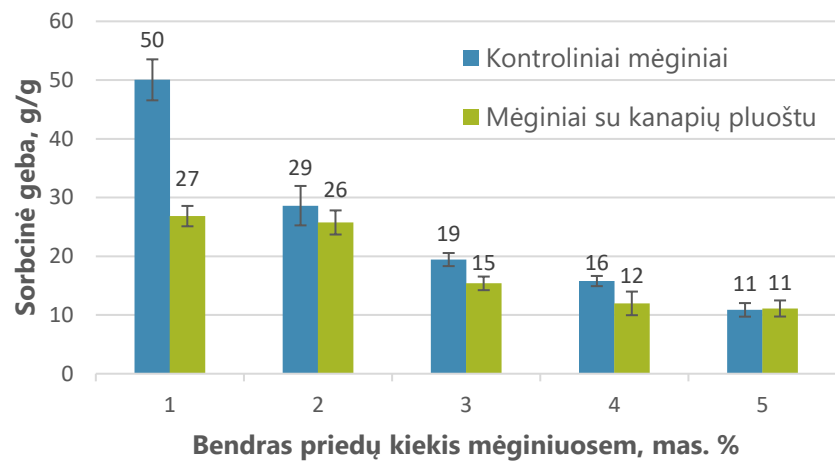
1 pav. Aerogelių ruošimo eiga laboratorijoje iš kairės į dešinę viršuje tirpalo iš celiuliozės atliekų ir distiliuoto vandens paruošimas, viduryje krakmolo tirpalo, ištirpinto karštame distiliuotame vandenyje paruošimas, apačioje galutinio tirpalo išpilstymas į folines formeles ir aerogelio struktūra

Iš viso buvo pagaminta 50 skirtingos sudėties mėginių. Atlikta: 400 mėginių aukščio, skersmens ir masės matavimų; 50 žaliavinės naftos maksimalios sorbcinės gebos tyrimų; 100 tankio ir poringumo skaičiavimų.

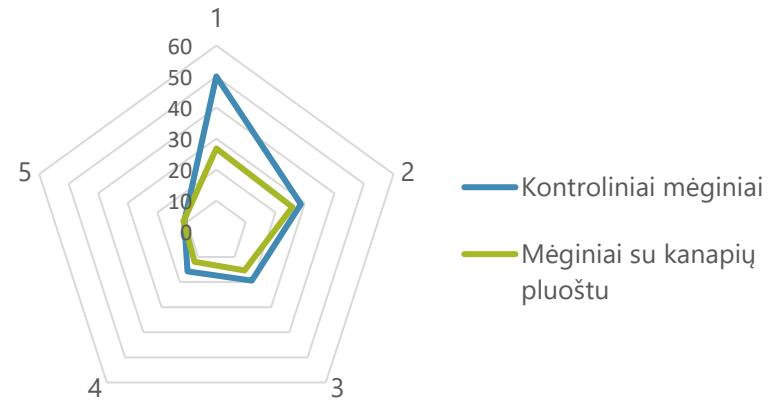
Rezultatai ir jų aptarimas

Maksimali sorbcinė geba – savybė, parodanti kiek gramų sorbuojamos medžiagos sugeria vienas gramas aerogelio [5]. Naftos maksimali sorbcinė geba yra susijusi su aerogelių porų tūriu. Kuo didesnis porų tūris, tuo didesnė maksimali sorbcinė geba.

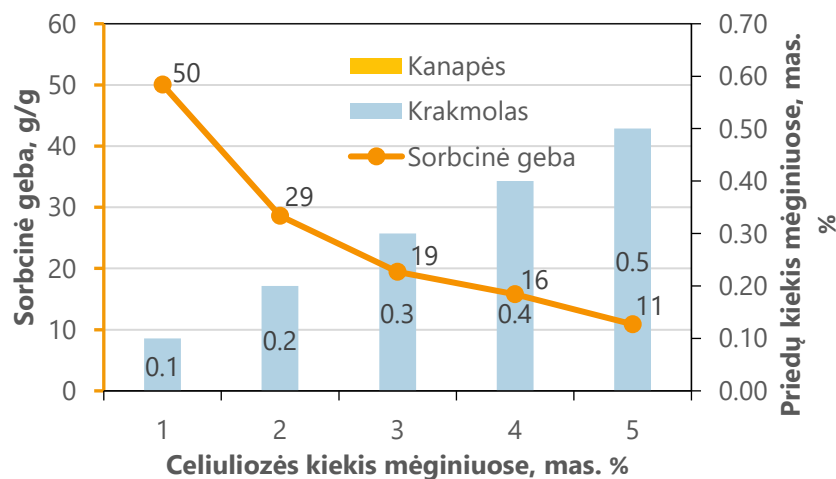
Atlikus pagamintų aerogelių maksimalios sorbcinės gebos tyrimus (2 a) pav.), sorbuojant žaliavinę naftą nustatyta, kad sorbcinė geba vienam gramui aerogelio atitinka $50,04 \pm 3,49$ g/g mažiausios celiuliozės koncentracijos kontroliniams mėginiams (1 mas. proc.) ir $26,84 \pm 1,73$ g/g mėginiams, įterpianč kanapių pluoštą. Nustatyta, kad aerogeliai su kanapių pluoštu turėjo beveik 48 proc. mažesnę sorbcinę gebą, nei kontroliniai mėginiai. Tuo tarpu, didžiausių koncentracijų mėginiuose (5 mas. proc.), maksimali sorbcinė geba siekė $10,87 \pm 1,16$ ir $11,11 \pm 1,37$ g/g atitinkamai.



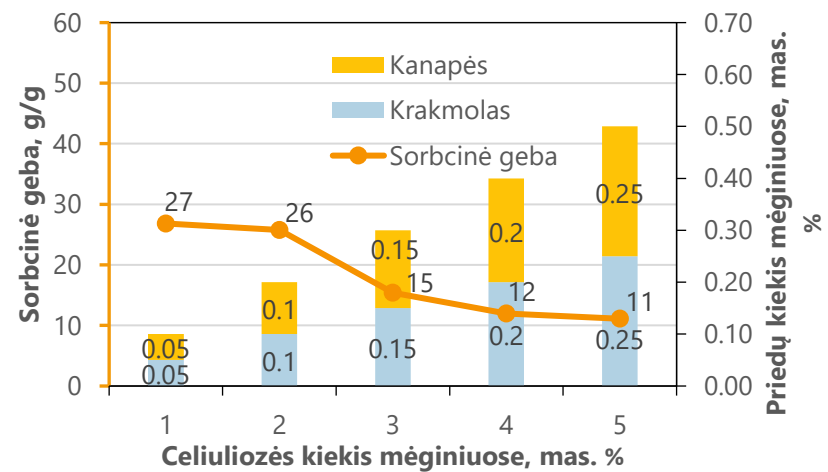
a)



b)



c)



d)

2 pav. Celiuliozės aerogelių maksimalios sorbcinės gebos sorbuojant žaliavinę naftą tyrimo rezultatai: a) sorbcinės gebos priklausomybė nuo aerogelių gamybai naudojamų priedų kiekio; b) kontrolinių mėginių ir mėginių įterpiant kanapių pluoštą sorbcinės gebos palyginimas c) ir d) atskirų priedų kiekio įtaka aerogelių sorbcinei gebai kontroliniuose mėginiuose ir mėginiuose su kanapių pluoštu atitinkamai

2 b) paveiksle galima palyginti kontrolinių mėginių ir mėginių su kanapių pluoštu sorbcines gebas bei įvertinti aerogelių gamyboje naudojamų priedų kiekio įtaką maksimaliai sorbcinei gebai žaliavinės naftos sorbcijos metu. Galima matyti, kad didėjant celiuliozės koncentracijai nuo 1 iki 5 mas. proc. mėginiuose, maksimali sorbcinė geba mažėja nuo $50,04 \pm 3,49$ g/g iki $10,87 \pm 1,16$ g/g kontroliniams mėginiams ir nuo $26,84 \pm 1,73$ g/g iki $11,11 \pm 1,37$ g/g mėginiams, įterpiant kanapių pluoštą, kol tampa panaši tiek kontrolinių mėginių, tiek mėginių įterpiant kanapių pluoštą, esant 5 mas. proc. koncentracijai.

2 c) paveiksle matome, kad kontrolinio mėginio, kurį sudaro 1 mas. proc. celiuliozės ir 0,1 mas. proc. krakmolo, maksimali sorbcinė geba siekė $50,04$ g/g, tuo tarpu mėginio, kurį sudarė 5 mas. proc. popieriaus atliekų ir 0,5 mas. proc. krakmolo, sorbcinė geba siekė $10,87$ g/g. Tai yra 4,6 karto mažesnė maksimali sorbcinė geba lyginant su mėginiu, turinčiu mažiausią (1 mas. proc.) celiuliozės koncentraciją jame.

Lyginant 2 d) paveikslo su 2 c) duomenimis galima matyti, jog papildomai įterpiamas kanapių pluoštas. Pirmosios mėginių serijos sudarytos iš 0,05 mas. proc. kanapių pluošto, 0,05 mas. proc. krakmolo bei 1 mas. proc. celiuliozės maksimali sorbcinė geba siekia $26,84 \pm 1,73$ g/g, o paskutinės mėginių serijos sudarytos iš 0,25 mas. proc. kanapių pluošto, 0,25 mas. proc. krakmolo ir 5 mas. proc. celiuliozės siekia $11,10 \pm 1,37$ g/g.

Nustatyta, kad 1 masės procentų celiuliozės ir 0,1 masės procentų krakmolo aerogelių (K0,1-P1) poringumas siekė $98,89 \pm 0,16$ proc., o esant didžiausiai celiuliozės ir krakmolo koncentracijai mėginyje (K0,5-P5) – $70,29 \pm 2,41$ proc. Panašūs rezultatai buvo, gauti mėginiams kaip rišiklį naudojant krakmolą ir pluoštines kanapes – $98,13 \pm 0,54$ proc. (K0,05-KA0,05-P1) ir $70,24 \pm 4,86$ proc. (K0,25-KA0,25+P5) atitinkamai. Įvairiuose celiuliozės aerogelius aprašančiuose straipsniuose aerogelio poringumo ribos svyruoja nuo 80 iki 99,8 proc. [7; 8]. Poringumas kinta priklausomai nuo sudėtinių medžiagų kiekio mėginyje, jų tankio ir apdoravimo metodų.

Išvados

Sorbuojant žaliavinę naftą nustatyta, kad maksimali sorbcinė geba vienam gramui aerogelio atitinka $50,04 \pm 3,49$ g/g mažiausios (1 mas. proc.) celiuliozės koncentracijos kontroliniams mėginiams ir $26,84 \pm 1,73$ g/g mėginiams įterpiant kanapių pluoštą. Tuo tarpu, didžiausių koncentracijų mėginiuose (5 mas. proc.) maksimali sorbcinė geba siekė $10,87 \pm 1,16$ ir $11,11 \pm 1,37$ g/g atitinkamai. Tai reiškia, kad celiuliozės aerogeliai gali būti puiki alternatyva išsiliejusios naftos valymui vandens paviršiuje.

Literatūros sąrašas

1. M. F. Khalil, I. E. Boghdady, E. R. Lotfy // Oil-recovery performance of a sponge-covered drum skimmer, 2022. Alexandria Engineering Journal. Volume 61, Issue 12, Pages 12653-12660.
2. J. Feng, S. T. Nguyen, Z. Fan, H. M. Duong // Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels, 2015. Chemical Engineering Journal. Volume 270, Pages 168-175.
3. B. Doshi, M. Sillanpa, S. Kalliola // A review of bio-based materials for oil spill treatment, 2018. Water research. Volume 135, Pages 262-277.
4. T. Paulauskiene, J. Uebe, M. Ziogas // Cellulose aerogel composites as oil sorbents and their regeneration, 2021. PeerJ 9:e11795.
5. D. Jozwiak-Niedzwiedzka, A. P. Fantilli, 2020. Wool-reinforced cement based composites. Materials, 2020; 13(16):3590.
6. A. Zaman, F. Huang, M. Jiang, W. Wei, Z. Zhou // Preparation, Properties, and Applications of Natural Cellulosic Aerogels: A Review, 2020. Energy and Built Environment. Volume 1, Issue 1, Pages 60-76.
7. D. Illera, J. Mesa, H. Gomez, H. Maury // Cellulose Aerogels for Thermal Insulation in Buildings: Trends and Challenges, 2018. Coatings, Volume 13, Issue 8(10), 345.
8. L. Long, Y. Weng, Y. Wang // Cellulose Aerogels: Synthesis, Applications, and Prospects. Polymers. Issue 10(6), 623.

CELIULIOZĖS DIACETATO IR NEORGANINIŲ UŽPILDŲ TERMOPLASTINĖS KOMPOZICIJOS

Rokas Jakubauskas*, dr. Ramunė Rutkaitė, dr. Dovilė Liudvinavičiūtė

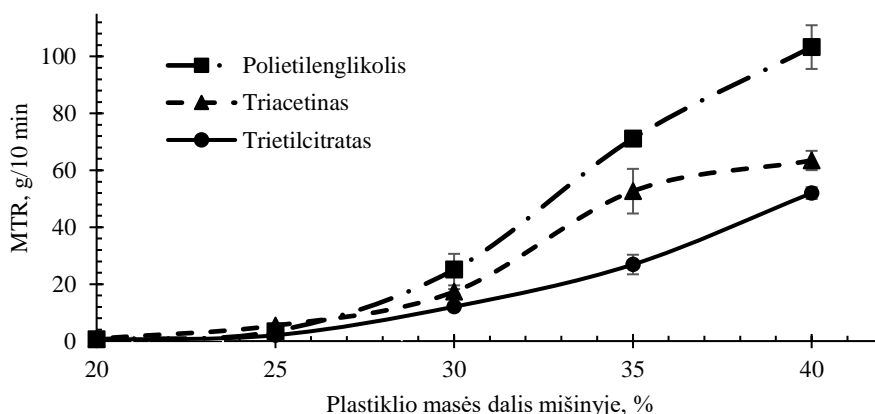
Polimerų chemijos ir technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva

*rokas.jakubauskas@ktu.edu

Pastaruoju metu vis didesnio susidomėjimo susilaukia bioplastikai, kurie gamtoje gali visiškai suskilti į nekenksmingus likučius. Celiuliozės diacetatas (CDA) yra vienas iš populiariausių celiuliozės darinių ir pasižymi dideliu skaidrumu, tačiau norint palengvinti jo terminį perdirbimą, būtina naudoti lydalų takumą didinančius plastiklius, pirmenybę teikiant netoksiškiems ir gerai su CDA suderinamiems plastikliams. Tuo tarpu mineraliniai užpildai sėkmingai gali būti naudojami polimerinių medžiagų savybėms keisti ir vis dažniau tampa gera alternatyva sintetiniams pluoštams. Jie gali ne tik sumažinti galutinio produkto savikainą, bet ir pagerinti tokius parametrus kaip: mechaninis stiprumas, terminis stabilumas, atsparumas liepsnai ir kt.

Šio darbo tikslas – gauti skirtingos sudėties termoplastines celiuliozės diacetato kompozicijas, naudojant ekologiškus plastiklius polietilenglikolį (PEG), triacetiną (TA), trietilcitrata (TEC) ir neorganinius užpildus bei įvertinti jų lydalų takumo charakteristikas.

Tyrimams buvo naudotos dviejų rūšių mineralinių užpildų dalelės SD ir OD, gautos dviejų stadijų sintezės (hidroterminio apdorojimo ir kalcinavimo) būdu, kaip žaliavą, atitinkamai, naudojant atliekinį silikagelį ir opoka uolieną. Gautų mišinių lydalų takumas įvertintas, ekstruziniu plastomačiu išmatavus lydalų masinio takumo rodiklį (MTR). Nustatyta, kad didinant plastiklio kiekį mišinyje (žr. 1 pav.), MTR vertės didėjo, o geriausiu plastifikuojančiu poveikiu pasižymėjo PEG.



11 pav. CDA ir plastiklio mišinių lydalų masinio takumo rodiklio priklausomybė nuo naudoto plastiklio kiekio

1 lentelė. CDA, plastiklių ir neorganinių užpildų dalelių mišinių lydalų masinio takumo rodiklių vertės

Neorganinis užpildas ir jo masės dalis mišinyje, %	SD 5			OD 5		
	PEG 30	TA 30	TEC 30	PEG 30	TA 30	TEC 30
MTR, g/10 min	32,81	27,74	14,95	30,59	24,24	13,96

5-10 % plastiklio pakeitus SD ar OD, mišinių MTR vertės žymiai sumažėjo (žr. 1 lentelę). Tuo tarpu neorganiniu užpildu pakeitus 5-10 % CDA, MTR vertės padidėjo. Taigi, tyrimo rezultatai parodė, kad keičiant plastiklių ir neorganinių užpildų rūšis ir kiekius, galima sėkmingai kontroliuoti termoplastinių CDA mišinių takumo charakteristikas ir perdirbimą.

CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF CHITOSAN BASED NANOEMULSIONS OF LEMONGRASS AND LAVENDER ESSENTIAL OILS FOR IMPROVED FRUIT JUICE SAFETY

Sana Abbas^{1,2*}, Petras Rimantas Venskutonis¹, Rehana Naseer²

¹Department of Food Science and Technology, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania

²Government College Women University Faisalabad, Pakistan

*sana.abbas@ktu.edu

Spoilage of food poses serious threats to food security worldwide [1]. Any technique developed to enhance the shelf life and preserve the sensory properties of juices will reduce food losses and contribute towards food security [2]. Therefore, the present research work has been planned to evaluate novel chitosan-based nano-emulsions (cn) of essential oils for their ability to preserve sensory properties and shelf life of fruit juice. Essential oils were extracted from lemongrass leaves and lavender aerial parts using hydro-distillation technique. The yield of lemongrass (Lg) and lavender (Ln) essential oils (EO) was 0.63% and 0.43%, respectively. The nanoemulsions were characterized by particle size and the polydispersity index (PDI, Table 1) and the effect of surfactant on visual appearance of nano-emulsions (Fig. 1).

Table 1. Droplet size and PDI of nano-emulsions

Sample name	Droplet size (nm)	PDI
Lemongrass	133.10	0.224
Lavender	25.03	0.428

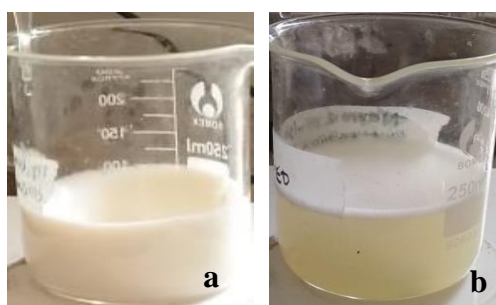


Fig.1. Effect of surfactant concentration on visual appearance of nanoemulsions obtained by low energy emulsification: oil to surfactant ratio 1:1 (a) and 1:2 (b)

The antibacterial potential of EOs and nanoemulsions was assessed by agar well diffusion [3] and resazurin microtitre-plate [4] methods against selected bacterial strains of *E. coli* and *S. aureus*. The best antibacterial activity was observed with the cn-LgEO with larger inhibition zone (20.00 ± 1.53 mm) and smallest MIC level showed by LgEO, i.e 3.12 and 1.56 for *S. aureus* and *E. coli*, respectively. Then the EOs and nanoemulsions were applied in fresh peach juice at their respective levels of MIC. The preservation effect of nanoemulsions and EOs was assessed against bacterial spoilage in peach juice for five days. All the EOs and nanoemulsions significantly inhibited the growth of bacteria in peach juice as compared to control at $p < 0.05$. However, nanoemulsions of Lg and Ln were more effective in preserving sensory properties of peach juice. Hence, these nanoemulsions may be applied to preserve peach juice and to reduce the use of chemical food preservatives.

Key words: Lemon grass, lavender, hydro-distillation, antibacterial activity, peach

References

1. Baig MB, Al-Zahrani KH, Schneider F, Straquadine GS, Mourad M. Food waste posing a serious threat to sustainability in the Kingdom of Saudi Arabia—A systematic review. Saudi Journal of Biological Sciences. 2019 Nov 1;26(7):1743-52.

2. Mahendran R, Ramanan KR, Barba FJ, Lorenzo JM, López-Fernández O, Muneke PE, Roohinejad S, Sant'Ana AS, Tiwari BK. Recent advances in the application of pulsed light processing for improving food safety and increasing shelf life. *Trends in Food Science & Technology*. 2019 Jun 1;88:67-79.
3. Boyanova L, Gergova G, Nikolov R, Derejian S, Lazarova E, Katsarov N, Mitov I, Krastev Z. Activity of Bulgarian propolis against 94 *Helicobacter pylori* strains in vitro by agar-well diffusion, agar dilution and disc diffusion methods. *Journal of medical microbiology*. 2005 May;54(5):481-3.
4. Mlisana K, Jaglal P, Pillay M. Resazurin microtitre plate assay and Sensititre® MycoTB for detection of *Mycobacterium tuberculosis* resistance in a high tuberculosis resistance setting. *African journal of laboratory medicine*. 2019 Jan 1;8(1):1-9.

CINKO CHELATO ĮTAKA GRANULIUOTO AMONIO DIHIDROFOSFATO SAVYBĖMS

Klaudija Krasauskaitė*, Rasa Šlinkšienė

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

**klaudija.krasauskaite@ktu.edu*

Įvadas

Siekiant ilgalaikės augalininkystės ir kokybiško derliaus, ypač kai dirvožemio pH yra aukštas, cinko trūkumas yra vienas iš labiausių paplitusių augalo mitybos sutrikimų. Šis mikroelementas dalyvauja fizinėse, cheminėse ir biologinėse reakcijose, kurios lemia jo koncentraciją dirvožemyje [1]. Cinkas gali būti įterpiamas į trąšas druskų arba chelatų pavidalu [2]. Chelatiniai mikroelementai, kurie sujungti į juos juosiantį žiedą, pranašesni už druskas, nes jie tam tikromis sąlygomis yra apsaugoti nuo oksidacijos, nusodinimo, imobilizacijos, geriau tirpsta, yra lengviau augalų pasisavinami, gali būti derinami su kitomis trąšomis ar augalų apsaugos priemonėmis. Mikroelemento surišimo su ligandu būdas, pakeičia mikroelemento paviršiaus savybes ir pagerina ant lapų naudojamų mikroelementų įsisavinimo efektyvumą [3–5]. Ekonomiškiausias ir efektyviausias mikroelementų naudojimo būdas yra jų įvedimas į pagrindinių trąšų sudėtį, t. y. granuliavimo metu, tačiau ne visi trąšas sudarantys komponentai lengvai granuliuojasi. Norint pagerinti aglomeracijos procesą granuliavimo metu, naudojami įvairūs rišikliai, kurie suteikia naują reikalingą išorinę formą ir geresnes fizikines chemines savybes.

Darbo tikslas – ištirti cinko chelato ir papildomo rišiklio įtaką granuliuito MAP savybėms.

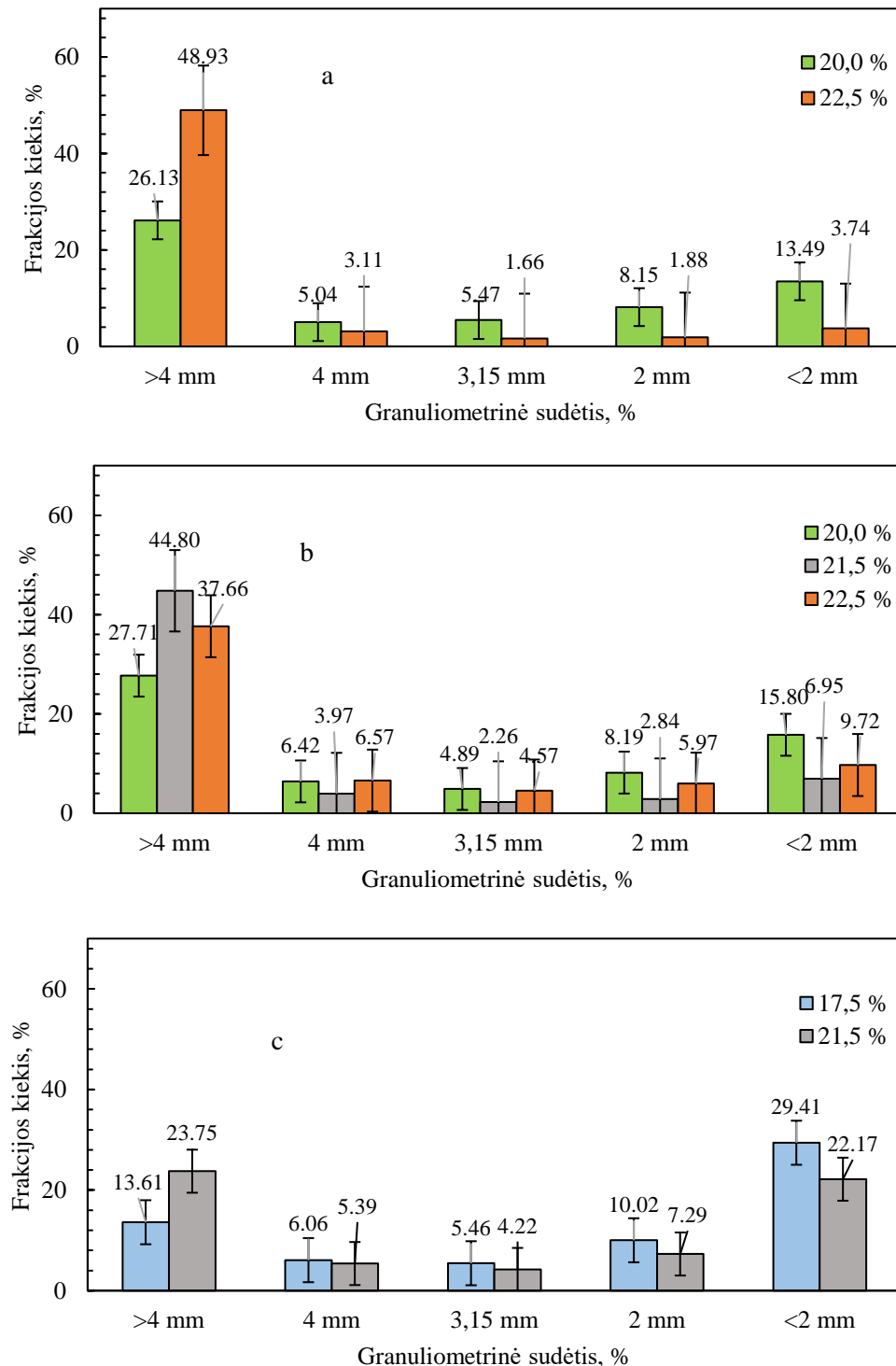
Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimai atlikti 2022–2023 m. trąšų technologijos laboratorijoje, esančioje KTU Cheminės technologijos fakultete. Šiame darbe naudotas kristalinis amonio dihidrofosfatas (MAP – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), pagamintas AB „Lifosa“ (0,2–2,0 mm frakcija, drėgnis 2 %), cinko chelatas (Zn-EDTA), kuriame Zn koncentracija yra 0,2 % ir bulvių krakmolas ($(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$) pagamintas AB „Roquette Amilina“. Granuliavimas buvo atliekamas naudojant laboratorinį būgнинį granuliatorių-džiovyklą, kurio konstrukcija iš esmės atitinka pramoninius granuliuojamus [6]. Žaliavos buvo granuliuojamos 8 minutes palaikant $\sim 60^\circ\text{C}$ temperatūrą. Bulvių krakmolo, cinko chelato, amonio dihidrofosfato ir sugranuliuito produkto 10 % tirpalų pH išmatuoti *HANNA pH 211* pH-metru, kai aplinkos darbinė temperatūra 20°C . Naudojant automatinį drėgmės analizatorių *KERN MLS* nustatyta granuliuojamų drėgmė, temperatūros intervale nuo 35°C iki 120°C . Analizuojamos medžiagos masė $\sim 0,2$ g, kiekvienas bandinys buvo tiriamas 3 kartus ir rezultatas pateikiamas kaip trijų matavimų aritmetinis vidurkis. Sugranuliuito produkto piltinis tankis nustatytas gravimetriniu metodu: pasvėrus tuščią matavimo cilindą, pripylus produkto iki atitinkamos žymos ir pakartotinai pasvėrus. Rodiklis apskaičiuotas naudojantis gautais svėrimo rezultatais. Sugranuliuito produkto granuliuotumą sudėtis nustatyta naudojant sietų purtyklę *RETSCH AS 200*, kurios matavimo diapazonas 0,2–7,0 mm. Granulių stipris nustatytas naudojantis *IIIIF-1M* granuliuojamų stiprio matuoklį, kurio matavimo diapazonas 5–200 N, paklaida ± 1 %. MAP, Zn-EDTA, krakmolo bei gauto produkto paviršiaus vaizdas bei elementinė sudėtis gauta atliekant SEM ir EDS analizę su Hitachi kompanijos prietaisu S-3400N ir jame įmontuotu Bruker Quard 5040 detektoriumi.

Rezultatai ir jų aptarimas

Tyrimams, pagal apskaičiuotas normas, buvo ruošiami 200 g ($12-61-0 + 0,2\text{Zn}$) markės trąšų žaliavų (amonio dihidrofosfato ir cinko chelato) mišiniai, kurie buvo granuliuojami

keičiant rišiklio (krakmolo tirpalo) koncentraciją (2, 3 ir 4 %) ir jo kiekį mišinyje. Sugrąnuluoti bandiniai buvo džiovinami ir analizuojami. Po džiovinimo pirmiausia buvo atliktas gautų grąnuluotų trąšų frąkcionavimas ir nustatyta pagaminto produkto grąnuluometrinė sudėtis. Gauti rezultatai pateikti 1 paveiksle.



12 pav. Sugrąnuluoto kristalinio MAP su Zn-EDTA grąnuluometrinė sudėtis, kai naudotas skirtingas krąkmuolo tirpalo kiekis (pažymėtas skirtingomis spalvomis) ir koncentracija: a – 2 % ; b – 3 % ; c – 4 %

Iš pateiktų rezultatų matyti, kad žaliavų mišiniui sudrėkinti ir surišti naudojant 2 ir 3 % koncentracijos krąkmuolo tirpalą (1 pav. a ir b) visuose bandiniuose, nepriklausomai nuo naudoto tirpalo kiekio, vyrauja stambioji (> 4 mm) frąkcija. Daugiausiai stambiosios frąkcijos

(48,93 %) susidaro, MAP ir Zn-EDTA mišinį granuliuojant su 2 % koncentracijos krakmolo tirpalu, kai jo kiekis bendrame žaliavų mišinyje sudaro 22,5 %. Panašus stambiosios frakcijos kiekis (44,80 %) susidaro ir naudojant 3 % koncentracijos krakmolo tirpalą, o jo kiekį mišinyje sumažinus iki 21,5 %. Tuo atveju, kai krakmolo tirpalo koncentracija buvo padidinta iki 4 % (1 pav. c), stambiosios frakcijos granuliuojant (13,61–23,75 %). Tačiau lyginant su tais atvejais kai krakmolo tirpalo koncentracija buvo mažesnė (1 pav. a ir b), padidėjo smulkiosios frakcijos (< 2 mm) frakcijos kiekis (22,17–29,41 %). Granulės, kurių dydis patenka į intervalą tarp 2 mm ir 4 mm, vadinamos produkcinė arba prekybine frakcija. Atliktame tyrime produkcinė frakcija sudaro mažą dalį granuliuotame produkte: 6,65–18,6 % (kai krakmolo tirpalo koncentracija 2 %); 9,07–19,5 % (kai krakmolo tirpalo koncentracija 3 %) – 16,90–21,54 % (kai krakmolo tirpalo koncentracija 4 %). Tačiau galima pastebėti, kad didinant krakmolo tirpalo koncentraciją didėja ir prekinės frakcijos kiekis. Tuo tarpu, tiesioginės priklausomybės tarp sunaudoto krakmolo tirpalo kiekio ir prekinės frakcijos kiekio nustatyti nepavyko.

Kadangi granuliavimo metu susidaro ne tik produkcinė, bet ir smulkioji bei stambioji frakcijos, kurios gali būti tiesiogiai arba po papildomo smulkinimo naudojamos kaip returas. Aglomeracijos procese returas paprastai veikia kaip granulės formavimosi centras, palengvina proceso eigą bei padidina produkcinės frakcijos kiekį, todėl tęsiant tyrimus ateityje būtų tikslingi iširti jo įtaką granuliavimo procesui ir gauto produkto kokybiniais rodikliais.

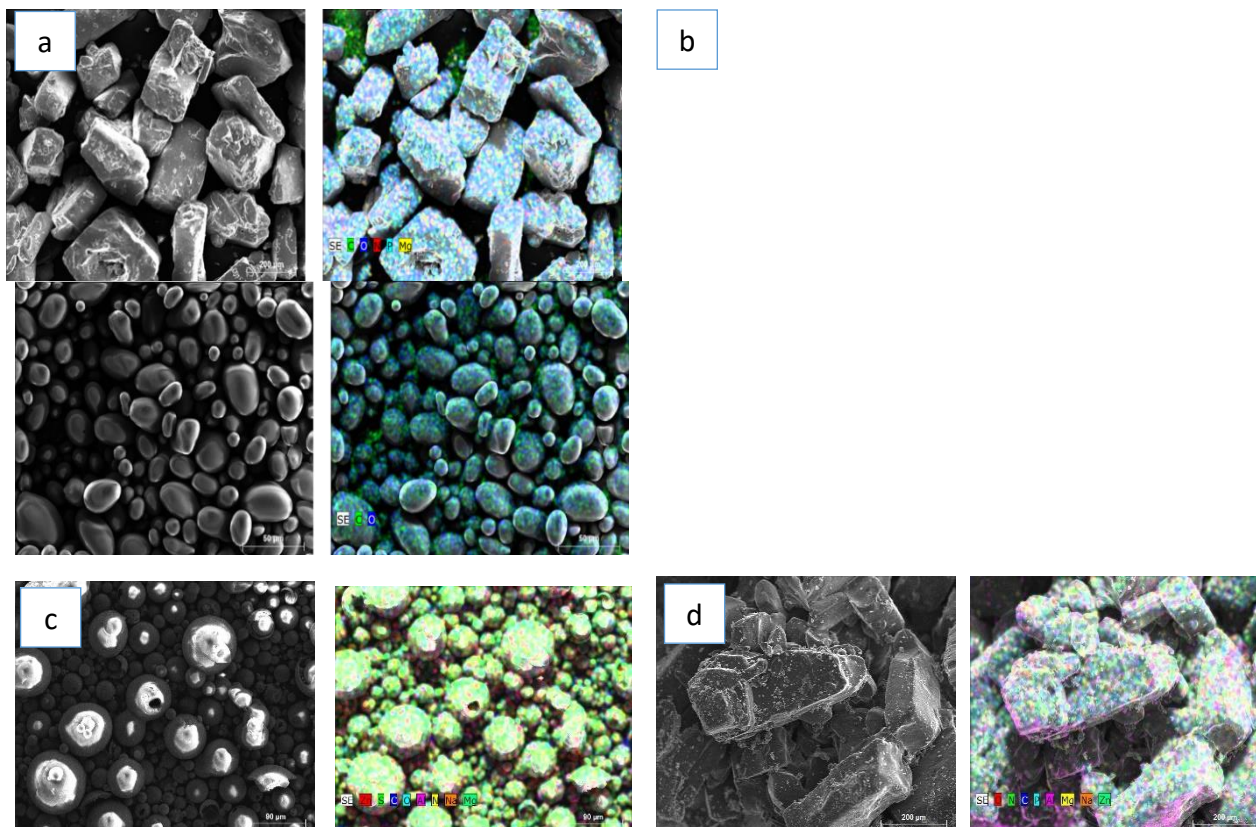
Po frakcionavimo prekinės frakcijos granulės, kurių dydis 2–4 mm, buvo analizuojamos nustatant pagrindines jų fizikines ir chemines savybes: piltinį tankį, statinį granuliuojant stiprį, drėgmę ir 10 % tirpalo pH. Gauti tyrimo rezultatai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Granuliuoto produkto fizikinės savybės

Savybės	Kraakmolo tirpalo koncentracija / kiekis, %						
	2 / 20,0	2 / 22,5	3 / 20,0	3 / 21,5	3 / 22,5	4 / 17,5	4 / 21,5
10 % tirpalo pH	3,55	3,60	3,85	3,90	3,95	3,60	3,70
Piltinis tankis, kg/m ³	588,4	518,4	557,2	580,2	547,2	593,2	556,4
Granulių stipris, N/gran	15,80	9,31	13,81	18,39	15,34	13,45	13,18
Granulių drėgmė, %	2,093	1,727	1,675	1,608	1,664	1,822	1,013

Iš lentelės duomenų matyti, kad galutinio produkto 10 % koncentracijos tirpalo pH kinta siaurame intervale, t. y. nuo 3,55 iki 3,95 ir yra panaši ar šiek tiek didesnė nei gryno MAP, kurio 10 % koncentracijos tirpalo pH vertė yra 3,5. Produkto piltinis tankis svyruoja nuo 518,4 kg/m³ iki 593,2 kg/m³ ir lyginant su gryno MAP (495,6 kg/m³) yra didesnis. Analizuojant kitas produkto savybes matyti, kad granuliuoto MAP su Zn-EDTA priedu granuliuojant statinis stipris kinta gana plačiame intervale (9,31–18,31 N/gran.), tačiau visais atvejais yra pakankamas, nes didesnis už minimalią ribinę vertę (7 N/gran.). Produkto drėgmė yra mažesnė už 2 % ir taip pat atitinka biriosioms trąšoms keliamus reikalavimus. Taip pat buvo iširtas granuliuotų produktų, kurie buvo gauti žaliavų mišinyje naudojant 20,0 % krakmolo tirpalo (koncentracija 2 %) ir 17,5 % krakmolo tirpalo (koncentracija 4 %) higroskopiskumas. Po atlikto tyrimo nustatyta, kad produktai yra labai higroskopiški, kai laikomi ekstremaliomis sąlygomis virš vandens, t. y. 100 % drėgmės ir 23±1 °C temperatūros aplinkoje, tačiau visiškai nehigroskopiški kai laikomi virš sotaus NaNO₂ tirpalo, t. y. ~62 % drėgmės ir 23±1 °C temperatūros aplinkoje.

Norint įvertinti granuliuoto produkto paviršių ir cinko chelato pasiskirstymą granulėje buvo atlikta SEM ir EDS analizė, o rezultatai, pateikti 2 paveiksle. SEM nuotraukose matyti, kad MAP, krakmolo bei cinko chelato dalelių forma labai skiriasi, tačiau galutinio produkto dalelių forma panaši į MAP, kuris yra pagrindinis trąšų komponentas.



13 pav. Dalelių forma (SEM) ir elementų žemėlapis (EDS): a – MAP ($\times 100$); b – krakmolas ($\times 500$); c – Zn-EDTA ($\times 500$); d – produktas ($\times 100$)

Analizuojant elementų žemėlapius matyti, kad cinko chelatas gana tolygiai pasiskirstęs visame amonio dihidrofosfato tūryje, todėl naudojant tokias trąšas visi augalai gautų vienodą šio mikroelemento kiekį. Taip pat svarbu paminėti, kad iš SEM elementų žemėlapių matyti, jog granuliuotame produkte identifikuojamos ir kitos, visos augalui reikalingos maistinės medžiagos (N, P, C, O).

Išvados

Granuliuojant amonio dihidrofosfato ir cinko chelato mišinį su 4 % krakmolo tirpalu buvo gautas didesnis produkcinės frakcijos kiekis (21,54 %) nei naudojant 2 ar 3 % koncentracijos tirpalą (6,65–19,50 %), tačiau jis yra nepakankamas ir reikėtų atlikti tyrimus, kai granuliuojant į žaliavų mišinį dedamas returas. Prekinio produkto savybėms krakmolo tirpalo koncentracija ir kiekis didelės įtakos neturėjo, nes visų bandinių 10 % tirpalo pH vertės svyruoja $\sim 3,7$, drėgmės kiekis granulėse kinta nuo 1 iki 2 % ribose, piltinis tankis yra 518,4–593,2 kg/m³, granulių stipris 9,31–18,31 N/granulei. Skenuojančios elektronų mikroskopijos duomenys leidžia teigti, kad krakmolo ir cinko chelato priedai tolygiai pasiskirstė žaliavų mišinyje, tačiau galutinio produkto dalelių formai įtakos neturėjo.

Tyrimai finansuoti LMT projekto studentų tyrimai semestro metu Nr. P-ST-22-118 lėšomis.

Literatūros sąrašas

1. J. M. Alvarez // J. Agric. Food Chem. 2007, **55**, 3568-3576.
2. K. Krasauskaitė // CCT-2023 Conference Book, 2023, 79.
3. M. J. S. Bioch, M. Zubillaga // Nutrition Research. 2000, **20**, 737-755.
4. G. Liu, E. Hanlon, Y. Li // IFAS Extension, 2022, HS1208.
5. A. Sharma, B. Patni // Physiology and Molecular Biology of Plants. 2013, **19**, 11-20.
6. R. Paleckienė ir R. Šlinkšienė // Trąšos. Gavimas ir analizė. Mokomoji knyga. Kaunas: Technologija, 2018.

ELEKTRAI LAIDŽIŲ POLIMERŲ FORMAVIMAS ANT REGENERUOTO AUKSO PAVIRŠIAUS

Pijus Domantas Valentukevičius^{1*}, Deivis Plaušinitis¹

¹ Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva
**pijus.valentukevicius@chgf.stud.vu.lt*

Darbo tikslas – rasti metodą polipirolo (toliau PPy) sluoksnio šalinimui nuo Au elektrodo paviršiaus, kuris galėtų būti taikomas elektrocheminių jutiklių regeneravimui ir leistų juos naudoti pakartotinai.

Elektrocheminiuose jutikliuose (pvz.: paviršiaus plazmonų rezonanso (SPR), kvarco mikrosvarstyklėse (QCM) ir pan.) elektrodai naudojami plonas Au sluoksnis, kurio paviršiuje yra formuojamas laidus polimero sluoksnis. Siekiant mažesnių išlaidų šių elektrocheminių jutiklių naudojimui yra tikslinga po panaudojimo regeneruoti aukso elektrodo paviršius, ant kurio būtų galima nusodinti naują polimero, pavyzdžiui polipirolo (PPy) sluoksnį ir to dėka jutiklį naudoti pakartotinai. Deja, po elektrocheminio formavimo susidariusios polimerų dangos yra stipriai mechaniškai prikibusios prie Au paviršiaus. Mechaninis tokios dangos šalinimas nėra tinkamas, nes neišvengiamai būtų pažeistas ir Au sluoksnis. Tirpinimas taip pat netinkamas, nes susidarę polimerai labai mažai tirpūs organiniuose tirpikliuose. PPy atveju mažą tirpumą lemia stiprios intermolekulinės bei intramolekulinės sąveikos tarp polimerinių grandinių, silpna sąveika su tirpikliu ir kryžminės jungtys [1,2]. Šiame darbe PPy sluoksnio degradavimui siekiant regeneruoti Au paviršių pasirinkti elektrocheminis bei cheminis metodai. Regeneravimo kokybei įvertinti savo eksperimentuose mes taikėme ciklinės voltamperometrijos (CV) bei elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS) metodus.

Elektrocheminis regeneravimas pagrįstas tuo, kad ant Au paviršiaus esančio plono PPy sluoksnio toliau papildomai sodinant PPy susiformuojanti danga darosi puri ir silpnai mechaniškai prisitvirtinusi prie Au. Tyrimų metu puri PPy danga buvo chronoamperometriškai formuojama iš vandeninių pirolų tirpalų su H₂SO₄ arba KCl ir bandoma pašalinti vandens srove arba, dangą išdžiovinus, šveliai braukiant filtriniu popieriumi (1 lentelė). Tiriant cheminį Au paviršiaus regeneravimą PPy sluoksnis buvo oksiduojamas naudojant rūgštinį arba bazinį piranijos tirpalus (1 lentelė).

1 lentelė. Tirtų Au paviršiaus regeneravimo metodų ir gautų rezultatų santrauka.

Elektrocheminis PPy degradavimas formuojant purią dangą		Cheminis PPy degradavimas	
Naudoti tirpalai	Rezultatas	Naudotas metodas	Rezultatas
0,050 M pirolas 0,100M Na ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄ (pH=2,20)	Dangos švelniais mechaniniais metodais nulupti nepavyko.	Piranijos tirpalas (H ₂ SO ₄ (konc.) : H ₂ O ₂ (35%) = 3:1), 30-35 min.	Danga ištirpinta; gautas Au paviršius pakitęs.
0,100M pirolas 0,500M KCl	Danga nulupta švelniu mechaniniu metodu; gautas Au paviršius pakitęs.	Bazinės piranijos tirpalas (NH ₃ (aq) (konc.) : H ₂ O ₂ (35%) = 3:1) 30 min.	Danga ištirpinta; gautas Au paviršius pakitęs.

KCl tirpale chronoamperometriškai suformuotą purią PPy dangą pavyko pašalinti ją išdžiovinus braukiant filtriniu popieriumi. Alternatyviai PPy danga taip pat sėkmingai pašalinta naudojant rūgštinį ir bazinį piranijos tirpalus. Tačiau visais atvejais regeneruotas Au paviršius išliko nežymiai pakitęs – EIS nustatyta dvigubo elektrinio sluoksnio talpa skyrėsi nuo pradinės. Po cheminio PPy degradavimo atlikus papildomą Au paviršiaus valymą cikline voltamperometrija paviršiaus pakitimai sumažinti, tačiau pasiektas regeneravimas nepilnas.

Literatūros sąrašas

1. Y. Shen, M. Wan // *J Appl Polym Sci*, 1998, **68**, 1277 – 1284.
2. C. Sasso, D. Beneventi, E. Zeno, D. Chaussy, M. Petit-Conil, N. Belgacem // *BioRes*, 2011, **6**, 3, 3585 – 3620.

EUROPIU LEGIRUOTO SrAl_4O_7 SINTEZĖ IR SAVYBIŲ TYRIMAI

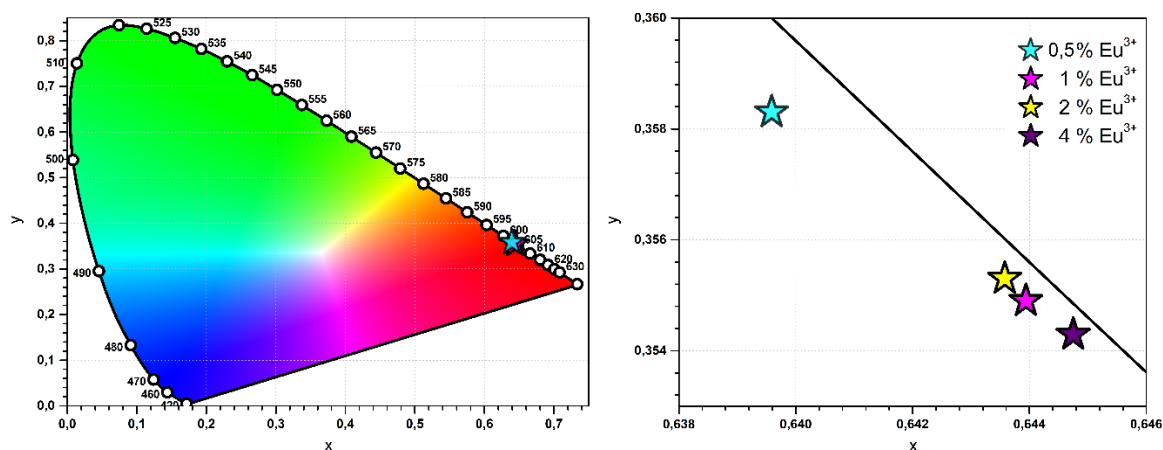
Živilė Stanionytė*, Martynas Misevičius

Chemijos institutas, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva

*zivile.stanionyte@chgf.stud.vu.lt

Kuriant baltos šviesos diodus, paremtus UV LED lusto ir RGB spalvų fosforų deriniu, susiduriama su intensyvią raudoną šviesą emituojančių liuminescencinių medžiagų stokos problema – komerciškai naudojami žali ir mėlyni fosforai yra net aštuonis kartus efektyvesni už raudonus [1]. Todėl intensyviai ieškoma naujų neorganinių matricių ir į jas legiruojamų retųjų žemių elementų kombinacijų, kurios leistų sukurti efektyvius fosforus, emituojančius ilgesniųjų regimosios šviesos bangų srityje. Vieni iš perspektyvių neorganinių matricių variantų – stroncio aliuminatų klasės medžiagos, kurių pagrindu sukurti fosforai pasižymi puikiais liuminescencinėmis savybėmis, tokiomis kaip didelė kvantinė išeiga ir ilga pošvyčio trukmė [2, 3].

Šiame tyrime zolių-gelių savaiminio užsiliepsnojimo sintezės metodu, keičiant pridedamo fluuso (boro rūgšties) kiekį, buvo susintetintas vienfazis SrAl_4O_7 . Legiruojant SrAl_4O_7 europiumu buvo gautas raudoną šviesą (1 pav.) emituojantis fosforas. Nustatyta legiruojamo Eu^{3+} koncentracijos įtaka SrAl_4O_7 fazės grynumui bei emisijos intensyvumui. Atlikti fazės grynumo nustatymo (rentgeno spindulių difrakcinė (XRD) analizė) bei fotoluminescenciniai tyrimai (sužadinimo ir emisijos spektrai).



1 pav. CIE 1931 spalvų diagrama su pažymėtomis $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ mėginių koordinatėmis (kairėje) ir priartinta jų išsidėstymo sritis (dešinėje).

Literatūros sąrašas

1. K.N. Shinde, A. Hakeem, S.J. Dhoble, K. Park, Photoluminescence properties of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x) 1-y\text{ZrO}_3:y\text{Eu}^{3+}$ phosphors for near-ultraviolet excited LEDs, *Ceram. Int.* 40 (2014) 551–555.
2. M. Puchalska, High enhancement of Eu^{3+} luminescence in SrAl_4O_7 phosphor by means of charge compensation with Na^+ ions, *Opt. Mater. (Amst)*. 72 (2017) 452–458.
3. F.M. Emen, R. Altinkaya, V.E. Kafadar, G. Avsar, T. Yeşilkaynak, N. Kulcu, Luminescence and thermoluminescence properties of a red emitting phosphor, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{3+}$, *J. Alloys Compd.* 681 (2016) 260–267.

EUROPIU LEGIRUOTŲ GERMANATŲ TYRIMAS

Marius Dzvinka^{1*}, Martynas Misevičius¹

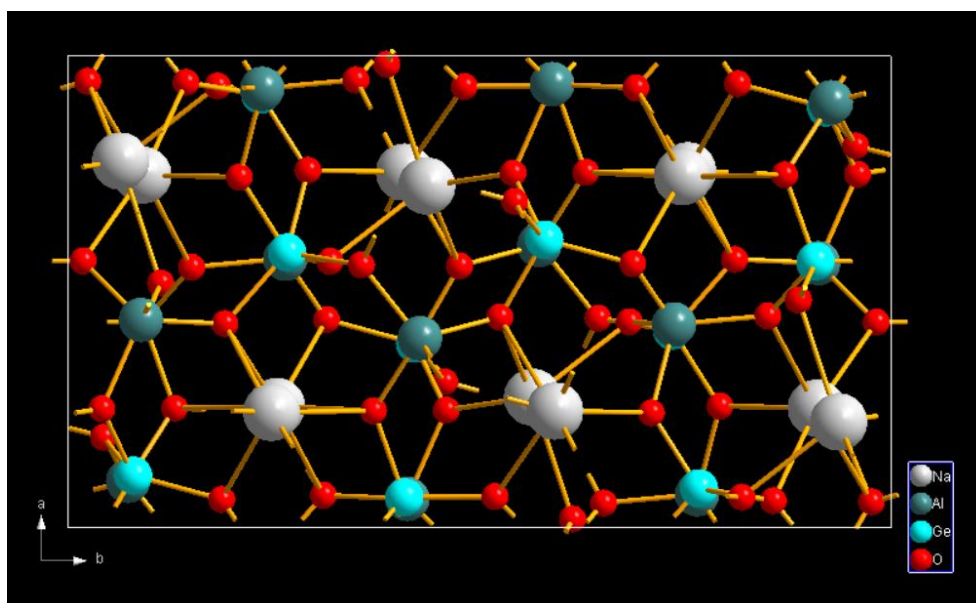
¹ Vilniaus Universiteto Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilnius, Lietuva

*marius.dzvinka@chgf.stud.vu.lt

Liuminescencinės medžiagos šiuo metu randa labai platų panaudojimą, pavyzdžiui, įvairūs ekranai, lempos. Dėl galimų f orbitalėse esančių elektronų energinių šuolių, lantanoidai pasižymi liuminescencija. Norint gauti reikiamas medžiagų savybes, lantanoidais legiruojamos įvairios matricos. Germanatai yra pakankamai daug žadantys junginiai tokioms matricoms. Šiam tyrimui pasirinktas NaAlGeO₄, nes tokie junginiai yra pakankamai mažai ištirti.

Darbo metu kietafazių reakcijų metodu susintetinti skirtingais kiekiais europio legiruoti Na_{1-x}AlGe_{1-0,5x}O₄Eu_x mėginiai. Rentgeno spindulių difraktometrinė analizė parodė, kad susintetinti mėginiai vienfaziai.

Naudojantis turimais duomenimis buvo patikslinta NaAlGeO₄ gardelė Rytveldo (Rietveld) metodu (1 pav.). Nustatyta, kad padėčių užimtumas europiu tiesiogiai priklauso nuo europio kiekio mėginyje.



14 pav. Patikslintos NaAlGeO₄ gardelės modelis

Mėginiai taip pat buvo analizuoti spektrofluorimetru. Stebėta europio (III) jonams būdinga liuminescencija – intensyviausia emisija ties 609,5 nm bangos ilgiu, o intensyviausias sužadinimas ties 392,5 nm. Suintegravus duomenis gauta, kad daugiau europio turintys junginiai bendrai pasižymi stipresne liuminescencija. Išmatuotos ir mėginių liuminescencijos gesimo trukmės.

FERMENTO LIZOFOSFOLIPAZĖS ĮTAKA LIPIDŲ KOKYBINĖS IR KIEKYBINĖS SUDĖTIES POKYČIAMS

Enrika Lazickaitė^{1*}, Ina Jasutienė¹, Rasa Juotkienė²

¹ Maisto mokslo ir technologijos katedra, KTU, Kaunas, Lietuva, ² Roquette Amilina AB, Panevėžys, Lietuva
**el. paštas enrika.lazickaite@ktu.lt*

Gliukozės sirupas yra gaminamas iš krakmolo – polisacharido, sudaryto iš gliukozės molekulių. Krakmolo sudėčiai ir grūdelių savybėms įtakos turi augalas, iš kurio išgautas krakmolai. Kviečių krakmolo sudėtyje yra apie 1% lipidų. Atsižvelgiant į lipidų vietą kviečiuose, jie skirstomi į tris klases: nekrakmolo, paviršinius ir vidinius [1]. Svarbiausia kviečių krakmolo lipidų grupė yra lizofosfolipidai, iš kurių didžiąją dalį apie 70-90% sudaro lizofosfatidilcholinai. Šis junginys sudaro kompleksus su amiloze ir mažina krakmolo brinkimą ir vandens surišimo gebą, o tai trukdo amilolitiniams fermentams patekti į krakmolo molekules. Amilozės-lipidų kompleksas yra mažiau jautrus fermentams, nei laisva amilozė, todėl reikalingas didesnis amilolitinių fermentų kiekis arba ilgesnis sąveikos laikas [2]. Norint sumažinti amilozės-lipidų kompleksų koncentraciją krakmolo hidrolizate, naudojamas fermentas lizofosfolipazė. Šis fermentas hidrolizuoja lizofosfolipidus į riebalų rūgštis ir glicerofosfocholimą, taip sumažinamas krakmolo hidrolizate lizofosfolipidų kiekis, dėl šios priežasties padidėja filtravimo greitis ir sirupo išeiga [3].

Darbo tikslas – įvertinti fermento lizofosfolipazės įtaką lipidų kokybinės ir kiekybinės sudėties pokyčiams gliukozės sirupuose, efektyviosios skysčių chromatografijos metodu nustatant lizofosfolipidų (LFL), fosfolipidų (FL), riebiųjų alkoholių (ALK), digliceridų (DG), trigliceridų (TG), laisvųjų riebiųjų rūgščių (LRR) kiekį sirupo mėginiuose, atrinktuose atskiruose technologinio proceso etapuose.

Buvo tirti trys gliukozės sirupai aštuoniuose gamybos etapuose, kai pridėto fermento lizofosfolipazės kiekis kito nuo 12 litrų iki 18 litrų 400 m³ sirupo. Mėginiai atrinkti prieš įdedant lizofosfolipazės fermentą, po 3, 6, 9, 12, 28 val. ir permeate bei retentate po ultrafiltravimo.

Lyginant lipidų profilius po fermento sudėjimo praėjus 12 ir 28 val. nustatyta, kad lizofosfolipidų kiekis sumažėja du kartus, o laisvųjų riebalų rūgščių padaugėja apie 10%. Fermento lizofosfolipazės efektyvumas hidrolizuoti lizofosfolipidus, kuomet lyginame lipidų kiekius ultrafiltracijos pradžioje ir permeate, pateiktas 1 lentelėje.

1 lentelė. Fermento lizofosfolipazės efektyvumas, vertinant lipidų sumažėjimą po filtracijos

Fermento kiekis	LFL, %	LRR, %	ALK, %	FL, %	DG, %	TG, %	Bendrai lipidų, %
12 l/400 m ³	97,53±0,07	98,66±0,07	100	99,14±0,04	100	100	98,68±0,07
15 l/400 m ³	98,99±0,18	99,86±0,07	100	100	100	100	99,81±0,03
18 l/400 m ³	97,41±0,02	99,19±0,01	100	100	100	100	99,16±0,01

Fermentas efektyviausiai hidrolizavo lizofosfolipidus, kai jo buvo įdėta 15 litrų į 400 m³. Po filtracijos retentate bendras lipidų kiekis sumažėjo 542 kartus, lizofosfolipidų kiekis - 99,5 karto. Kai fermento kiekis buvo 12 ir 18 litrų 400 m³ sirupo, lizofosfolipidų suskaidymo efektyvumas taip pat buvo didelis ir siekė atitinkamai 97,53 ir 97,41 proc.

Literatūros sąrašas

1. I. Kwaśniewska-Karolak, J. Rosicka-Kaczmarek, E. Nebesny, M. Stasiuk. Non-Carbohydrate Components on the Surface of Starch Granules According to the Hardness of Wheat // *Food and Nutrition Sciences*, 2015, **6**, 112–123.
2. E. Nebesny, J. Rosicka, M. Tkaczyk. The stability of lipid-amylose complexes upon enzymatic hydrolysis of wheat starches of different chemical composition // *Żywność Nauka Technologia Jakość. Supplement*, 2002, **9**, 4, 9–16.
3. E. Nebesny, J. Rosicka, M. Tkaczyk. Effect of enzymatic hydrolysis of wheat starch on amylose-lipid complexes stability // *Starch*, 2002, **54**, 603–608.

HALOGENŲ PAKAITUS TURINČIŲ SAVITVARKIŲ PUSLAIDININKIŲ SINTEZĖ IR TYRIMAS

Justina Kukelkaitė^{1*}, Tadas Malinauskas, Mantas Marčinskas

¹ Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Kaunas, Lietuva
*justina.kukelkaite@ktu.edu

Darbo tikslas – susintetinti savitvarkius puslaidininkius, kurie turėtų halogenų pakaitus ir skirtingus centrinius fragmentus.

Dėl didėjančio pasaulio gyventojų skaičiaus žmonijos energijos poreikis pasiekė aukštą lygį. Dauguma energijos išteklių priklauso nuo iškastinio kuro, o energetikos klausimai glaudžiai susiję su politinėmis ir aplinkosaugos problemomis, keliančiomis grėsmę ateinančių kartų ateičiai. Siekiant išspręsti šiuos sunkumus, stengiamasi kurti veiksmingas, nebrangias ir aplinkai nekenksmingas atsinaujinančios energijos gamybos strategijas. Pastaraisiais dešimtmečiais mokslininkai bandė atrasti naujų medžiagų, kurios galėtų būti taikomos naujos kartos saulės elementuose ir ateityje konkuruoti su dabartinėje rinkoje esančiais silicio saulės elementais. Kaip pavyzdžius galima įvardinti perovskitinius, perovskito – silicio tandeminius, organinius, vario, indžio, galio ir selenido (sutrumpintai angl. *CIGS*) saulės elementus.

Vystant naujos kartos saulės elementus, didelis dėmesys skiriamas krūvininkus transportuojantiems junginiams bei jų sluoksniams. Viena perspektyviausių krypčių - puslaidinikinės medžiagos, dar kitaip vadinamos savitvarkės, savaiminis monosluoksniu formavimas ant substrato (angl. *SAM*) [1]. Lyginant su įprastiniais puslaidininkiais, jos pasižymi daugeliu privalumų: konforminis paviršiaus padengimas, minimalios medžiagos sąnaudos, pagerinamas krūvininkų ekstrakcijos procesas, jų transportavimas ir sumažinama rekombinacijos tikimybė. [4]. Dėl savo teigiamų savybių *SAM* medžiagos imtos taikyti įvairiose srityse: yra svarbus šiuolaikinių nanotechnologijų elementas, kuriami hidrofobiniai ir net antimikrobiniai paviršiai, dažnai sutinkamos biologijoje.

Vienas iš naujausių puslaidininkinių *SAM* pritaikymo pavyzdžių yra organiniai saulės elementai. Juose buvo sėkmingai panaudoti 2PACz [5], MeO-2PACz bei Br-2PACz [6], įrenginių efektyvumui viršijant 18 %. Tai yra karbazolo pagrindu susintetintos molekulės su fosfonrūgštimi kaip „inkarine“ grupe, kuri gali sudaryti savaime susiformuojančius monosluoksnius ant įvairių metalų oksidų, naudojamų saulės elementuose, tokių kaip ITO ar FTO [3]. Taip pat iširta, jog įvedus skirtingus halogenų pakaitus į karbazolo fragmentą, padidėja organinių fotovoltinių elementų energijos konversijos efektyvumas bei kitos fotovoltinės charakteristikos [2], o vienas geriausių rezultatų buvo pasiektas naudojant halogenintą *SAM*: Cl-2PACz. Patvirtinta, kad halogenų įvedimas padidina skylių judrumą, sumažina varžą ir sušvelnina tarpfazinę krūvininkų rekombinaciją [7]. Remiantis šiais pavyzdžiais susintetinti junginiai, naudojant skirtingus centrinius fragmentus, tokius kaip fluorenas bei difenilaminas (su halogenų pakaitais).

Literatūros sąrašas

1. Seo Yeon Kim, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 10, 44, 2002606.
2. Yuanbao Lin, *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 12, 45, 2202503.
3. Mengmeng Chen, *Chem. Eng. Jour.*, 2022, 436, 135196.
4. Songran Wang, *Mat. Fut.*, 2023, 2, 012105.
5. Yuanbao Lin, *ACS Energy Lett.*, 2020, 5, 9, 2935 – 2944.
6. Yuanbao Lin, *Adv. Org. Sol. Cells*, 2021, 14, 17, 3569 – 3578.
7. Yuanbao Lin, *Adv. Energy Mater.*, 2022, 12, 45, 2202503.

INVESTIGATION OF FLUORESCENCE AND PHOSPHORESCENCE IN ORGANIC BENZIMIDAZOLON-BASED COMPOUNDS FOR OPTOELECTRONIC DEVICES

Aliaksei Ivanchanka*, Viktorija Andruleviciene, Karolis Leitonas, Juozas Vidas Grazulevicius

Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, K. Barsausko str. 59, Kaunas 51423, Lithuania

* *aliiva@ktu.lt*

Over more than ten years, interest in organic electroactive materials has rapidly increased. The reason is deeper insight of processes occurring inside molecules, such as thermally activated delayed fluorescence (TADF) and room temperature phosphorescence (RTP). TADF and RTP materials provide an opportunity to fabricate devices with internal quantum efficiency up to 100% due to triplet harvesting. The TADF effect can be achieved in molecules with small singlet-triplet energy splitting that ensures effective reversible intersystem crossing [1]. RTP materials attract the attention of scientists because of their long-lived triplet states. Proper RTP molecular design can provide an increase in the rate of intersystem crossing and overcome non-radiative relaxation [2]. More detailed mechanisms of TADF and RTP are shown in Fig.1. Investigation of materials possessing these phenomena can provide us with more efficient and sustainable devices in the future.

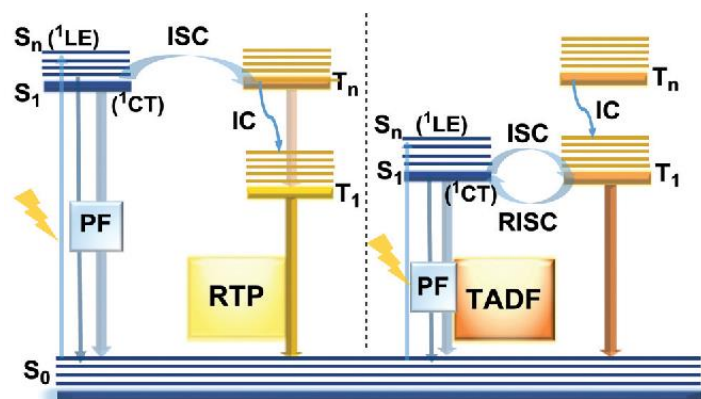


Fig. 1. Jablonski diagram showing the mechanisms of RTP and TADF [3]

Reported research is focused on the synthesis and investigation of new benzimidazolone-based compounds. The thermal, electrochemical, photophysical and photoelectrical characteristics of the synthesized compounds were measured and analyzed. The different nature of the emission was detected in these compounds. The benzimidazolone-based acceptor demonstrated RTP, while compound with two donor fragments attached to the benzimidazolone-based acceptor moiety showed double emission, which was characterized as RTP and TADF. In order to gain deeper insights, the nature of emission in the synthesized compounds were investigated with the help of quantum chemical calculations. The obtained results demonstrate that synthesized compounds are promising RTP and TADF candidates for the application in organic optoelectronic devices.

References

1. Yang, Zhiyong, et al. // Chemical Society Reviews, vol. 46, no. 3, 2017, pp. 915–1016.
2. Gong, Y. et al. // Cell reports physical science, 2022, 3(2), p. 100663.
3. Kukhta, N.A. and Bryce, M.R. // Materials horizons, 2021, 8(1), pp. 33–55.

KANAPIŲ SĖKLŲ LUKŠTŲ BIOKOMPOZITŲ FORMAVIMAS EKSTRUZIJOS BŪDU

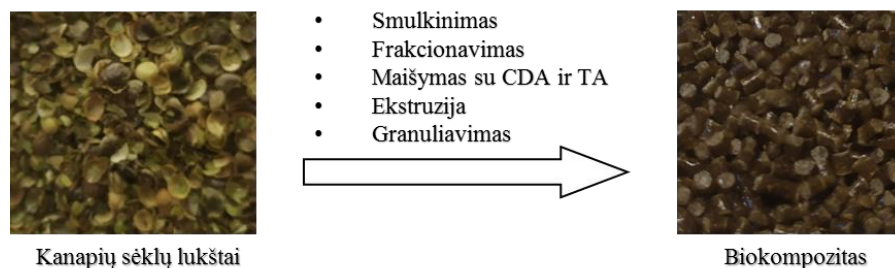
Gabija Kuzminskaitė^{*}, Viktorija Perepečajava, Dovilė Liudvinavičiūtė, Joana Bendoraitienė

Polimerų chemijos ir technologijos katedra, Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
^{*}*gabija.kuzminskaite@ktu.edu*

Biokompozitai yra gamtinės kilmės medžiagos. Produktai, pagaminti iš šios medžiagos, gyvavimo ciklo pabaigoje gali būti gražinami į aplinką, kur jie suyra ir tampa žaliava tolimesniuose biologiniuose procesuose [1]. Įvairiose pramonės šakose perdirdant augalus susidaro celiuliozinės kilmės atliekos, kurias galima panaudoti kuriant pridėtinės vertės produktus, papildomai keičiant sintetinius produktus ir tokiu būdu mažinant aplinkos taršą. Pluoštinių kanapių pramonė plačiai vystoma tiek pasaulyje, tiek ir Lietuvoje, o natūralūs pluoštai ir maisto produktai iš kanapių vis dažniau naudojami. Todėl jų atliekos – kanapių sėklų lukštai yra geras sprendimas ieškantiems ekologiškos ir aplinkai draugiškos medžiagos.

Darbo tikslas – iš kanapių sėklų lukštų kartu su kitomis augalinės kilmės medžiagomis pagaminti termoplastinį biokompozitą ir ištirti jo savybes.

Kanapių kompozito mišinys gautas maišant įvairaus dydžių kanapių sėklų lukštus su celiuliozės diacetato (CDA) granulėmis, kurios yra rišamoji gamtinės kilmės medžiaga, plastifikatoriumi – triacetinu (TA). TA kiekis kompozicijose buvo 35 %, kanapių sėklų lukštų kiekis – 10 %, 15 %, 20 % arba 30 %. Panaudotos trys smulkintų lukštų frakcijos: < 0,16 mm, 0,16 - 0,63 mm ir 0,63 - 1,00 mm. Bioplastiko formavimas vykdytas dviejų sraigtų ekstruderiu ZE 12 (Three-Tec, Šveicarija), esant 130-190 °C temperatūrai. Termoplastinių biokompozitų gavimo technologinė schema pateikta 1 paveiksle.



1 pav. Kanapių sėklų lukštų biokompozitų gavimas

Keičiant mišinio sudedamųjų dalių proporcijas, galima gauti skirtingų kokybės rodiklių medžiagas [1-3]. Buvo paruoštos septynios bioplastiko kompozicijos, įvertinta kanapių sėklų lukštų kiekio ir dalelių dydžio įtaka produktų mechaninėms savybėms ir lydalo masinio takumo rodikliui.

Literatūros sąrašas

1. A. Karimah, M. R. Ridho, S. S. Munawar, D. S. Adi, Ismadi, R. Damayanti, B. Subiyanto a, W. Fatriasari, A. Fudholi // *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, **13**, 2442–2458.
2. M. Ch. Gutiérrez, M.-A. De Paoli, M. I. Felisberti // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, **43**, 8, 1338–1346.
3. T. Mukherjee, N. Kao // *J Polym. Environ.*, 2011, **19**, 714–725.

KARBAZOLILO CHROMOFORĄ TURINČIO BENZENO DARINIO SU FLUORO ATOMAIMS SINTEZĖ IR SAVYBĖS

Skirmantas Musteikis*, Marytė Daškevičienė, Vytautas Getautis

Kauno technologijos universitetas, Organinės chemijos katedra, Kaunas, Lietuva

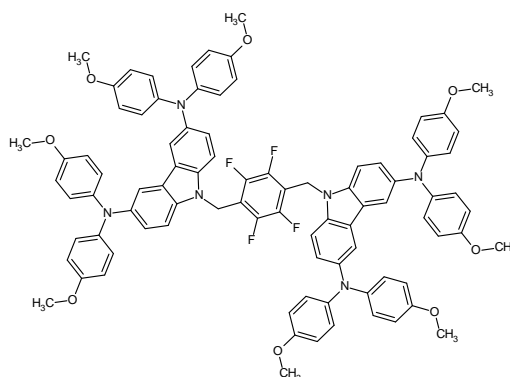
*skirmantas.musteikis@ktu.lt

Gręšiant globalinio atšilimo pavojams, vis labiau bandoma sumažinti iškastinio kuro naudojimą energetikoje. Dažniausia iškastinio kuro alternatyva yra saulės slemantai (SE). Plačiausiai komercializuoti silicio SE, kurių energijos konversijos efektyvumas yra ties 20%. Problema, kad šių SE pagaminimas yra brangus ir sudėtingas. Jų galima alternatyva yra šiuo metu sparčiai besivystantys perovskitiniai SE.

Perovskitiniuose SE viena iš pagrindinių sudedamųjų dalių yra teigiamus krūvius (skyles) transportuojantis sluoksnis. Karbazolo klasės junginiai – vieni iš dažniausiai naudojamų skyles pernešančių medžiagų (HTM) [1]. Karbazolilo chromoforą turinčių benzeno darinių ir jo analogų pagrindu gauti SE pasižymi aukštu efektyvumu [2]. HTM ne tik atskiria susidariusius teigiamus krūvius (skyles), bet ir apsaugo perovskitą nuo drėgmės, kuri skatina perovskito struktūros suyrimą. Žinoma, kad fluorinti organiniai puslaidininkiai pasižymi hidrofobinėmis savybėmis [3].

Šio darbo tikslas susintetinti karbazolilo chromoforą turintį benzeno darinį su fluoro atomais.

(2,3,5,6-tetrafluor-1,4-fenileno)dimetanolį veikiant fosforo(III) bromidu susidarė 1,4-bis(bromometil)-2,3,5,6-tetrafluorbenzenas [4]. Pastarajam reaguojant su 3,6-dibrom-9H-karbazolu, buvo išskirtas tarpinis junginys, kurio bromo atomai Buchwald'o reakcijos metu buvo pakeisti 4,4'-bismetoksidifenilamino fragmentais.



1 pav. Karbazolilo chromoforą turintis benzeno darinys su fluoro atomais

Išskirto naujo junginio struktūra patvirtinta šiuolaikinės spektrinės ir elementinės analizės duomenimis. Susintetintas organinis puslaidininkis elektrinių savybių nustatymui išsiųstas į Vilniaus universiteto fizikos fakulteto cheminės fizikos institutą.

Literatūros sąrašas

1. N. Suresh Kumar ir kt. // *Journal of Materiomics*, 2021, **7**, 5, 940-956.
2. P. Gratia ir kt. // *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**, 39, 11409-11413.
3. Dalvi V.H. ir kt. // *The proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, **107**, 31, 13603-13607.
4. H. Okamoto ir kt. // *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2017, **30**, 9, 33-40.

KAVOS TIRŠČIŲ ĮTAKA PUSHIDRAČIO GIPSO FIZIKINĖMS-MECHANINĖMS SAVYBĖMS

Julija Radzevičiūtė*, Nora Kybartienė

Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva

*julija.radzeviciute@ktu.edu

Rišamųjų medžiagų gamyboje, siekiant sumažinti produkcijos kainą ir tuo pačiu sprendžiant aplinkosaugos problemas, vis plačiau naudojamos įvairios atliekos. Viena iš tokių atliekų yra kavos tirščiai, kurių per metus susidaro daugiau nei 21 mln. tonų [1]. Yra duomenų, kai cemento, betono gamyboje dalis smėlio pakeičiama kavos tirščiais ir gaunamas gerų savybių produktas [2]. Tuo tarpu duomenų apie kavos tirščių panaudojimą gipsinių rišamųjų medžiagų gamyboje yra nedaug.

Darbo tikslas – ištirti kavos tirščių įtaką β -pushidračio gipso fizikinėms-mechaninėms savybėms.

Šiame darbe naudotas statybinis gipsas (β -pushidratis gipsas) Knauf Baugips (Latvija) ir kavos tirščiai (kavos pupelių kilmės šalis Kolumbija). Kavos tirščiai surinkti namuose ruošiant kavą. Iš pradžių jie džiovinti kambario temperatūroje, paskui džiovinti 50 ± 2 °C temperatūroje iki pastovios masės. Kavos tirščiai prasijoti ir darbe naudotos dalelės mažesnės už 1 mm. Atlikta pradinių medžiagų rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė, rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė, vienalaikė terminė analizė ir kiti tyrimo metodai. Paruošti statybinio gipso ir kavos tirščių mišiniai, kai kavos tirščių kiekis mišiniuose buvo 0, 2, 4 ir 6 %. Eksperimento metu keistas vandens ir kietos medžiagos santykis ($V/K=0,5$, $V/K=0,6$ ir $V/K=0,7$). Nustatytos statybinio gipso be/su kavos tirščiais fizikinės ir mechaninės savybės (rišimosi trukmė, gniuždomasis stipris, tankis) pagal standartinę gipsinių rišamųjų medžiagų metodiką [3]. Gniuždomajam stipriui nustatyti suformuoti $2\times 2\times 2$ dydžio kubeliai, kurie 3 paras laikyti drėgnoje aplinkoje iki pilnos hidratacijos. Iki 7 parų bandiniai laikyti ore, po to džiovinti 50 ± 2 °C temperatūroje iki pastovios masės.

Tirta kavos tirščių įtaka pushidračio gipso rišimosi laikams, stipriui gniuždant ir gaminio tankiui. Gauti rezultatai parodė, kad mišinyje didinant kavos tirščių kiekį (nuo 0 iki 6 %), didėja vandens poreikis reikalingas normaliai tirštai tešlai gauti. Naudojant Sutardo viskozimetą, kai vidinis skersmuo 3 cm, o aukštis 5 cm, normalaus tirštumo tešlos išsiliejimo skersmuo turi būti tarp 8 ir 10 cm. Nustatyta, kad kai $V/K=0,6$, o mišinio be kavos tirščių ir su 6 % kavos tirščių, tešlos išsiliejimo skersmuo sumažėjo, atitinkamai nuo 11,9 cm iki 5,9 cm, o kai $V/K=0,7$, tešlos skersmuo sumažėja atitinkamai nuo 15,2 cm iki 9,4 cm. Taigi, kai kavos tirščių kiekis mišinyje yra 6 %, normalaus tirštumo tešla gaunama, kai vandens ir kietos medžiagos santykis yra 0,7. Taip pat nustatyta, kad didinant priedo kiekį, rišimosi pradžios laikas pailgėja. Tiriant V/K ir priedo kiekio įtaką bandinių stipriui gniuždant ir bandinių tankiui pastebėta, kad kai $V/K=0,6$ ir kavos tirščių kiekis mišinyje yra 6 %, bandinių stipris gniuždant po 7 parų hidratacijos sumažėja vidutiniškai 25,6 %, o bandinių tankis sumažėja vidutiniškai 7,9 %. Kai $V/K=0,7$, bandinių stipris gniuždant sumažėja ~45,9 %, o bandinių tankis sumažėja ~10,4 %.

Apibendrinant galima pasakyti, kad dedant kavos tirščius į rišamąją medžiagą, galima gauti gipsinį rišiklį pagal LST EN 13279-1 standartą atitinkantį A1 grupę, t.y. galima gauti gipsinį rišiklį skirtą naudoti tiesiogiai arba tolesnei gamybai.

Literatūros sąrašas

1. Daily coffee news. <https://dailycoffeenews.com/2018/10/09/what-goes-around-how-coffee-waste-is-fueling-a-circular-economy/>
2. M.Guendouz, D.Boukhelkhal // Properties of dune sand concrete containing coffee waste, 2018, MATEC Web of conferences 149, 01039.
3. LST EN 13279-1. Gipsiniai rišikliai ir gipsatinkiai. 1-oji dalis. Apibrėžtys ir reikalavimai.

KOMBUČIOS GAMYBA PANAUDOJANT DŽIOVINTĄ IR FERMENTUOTĄ SIAURALAPIŲ GAUROMETĮ (*Chamaenerion angustifolium L.*)

Inesa Degutytė^{1*}, Vaida Kitrytė-Syrpa²

¹ Maisto mokslo ir technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, Kaunas, Lietuva, inesa.degutyte@ktu.edu

Kombučia – fermentuotas arbatos gėrimas, kuriam pagaminti yra reikalinga bakterijų ir mielių simbiotinė startinė kultūra, vadinama SCOBY. Didžiąją dalį šios kultūros bakterijų sudaro acto rūgšties bakterijos, kurios išskiria organines rūgštis [1]. Kombučios fermentacijai gali būti naudojamos įvairios arbatos ir žolelės, vienas iš pavyzdžių – siauralapis gaurometis. Ši vaistažolė pasižymi priešūždegiminėmis, antimikrobinėmis savybėmis, joje yra gausu polifenolinių junginių, pavyzdžiui enoteino B, dėl kurio ši arbata pasižymi antioksidacinėmis savybėmis. Šviežiai nuskinta gauromečio žolė prieš vartojimą gali būti sudžiovinama arba fermentuojama [2].

Darbo tikslas – sukurti kombučios gėrimų prototipus, panaudojant džiovinto ir fermentuoto siauralapio gauromečio arbatas bei įvairių Lietuvoje auginamų vaisių ir uogų sultis, įvertinti šių prototipų fizikinius-cheminius rodiklius bei priimtinumą vartotojams, atliekant pirmumo ir priimtimumo testus.

Atliekant fermentaciją su siauralapio gauromečio (džiovinto ir fermentuoto) arbatomis, 8 savaites kas 7 dienas buvo matuojami gėrimų rodikliai: aktyvusis rūgštingumas (pH), titruojamasis rūgštingumas, tirpios sausosios medžiagos (brix). Remiantis 1 lentelėje pateiktais duomenimis, abi arbatos yra tinkamos fermentacijai, tačiau, fermentuojant džiovinto gauromečio arbatą, 8-ą savaitę buvo gautas didesnis titruojamasis rūgštingumas ir mažesnis sausųjų medžiagų kiekis, todėl galima teigti, jog šios arbatos fermentacija vyko šiek tiek geriau.

1 lentelė. Fermentacijos parametrai 0 ir 8 savaitėmis

Fermentuojamos arbatos tipas	Titruojamasis rūgštingumas pagal acto rūgštį (mmol H ⁺ /100 ml)		Brix, %	
	0 savaitė	8 savaitė	0 savaitė	8 savaitė
Džiovinta	0,3	1,2	5,6 ± 0,2	1,8 ± 0,2
Fermentuota	0,3	0,99	5,6 ± 0,2	2,1 ± 0,2

Atlikus fermentaciją, sukurta po 3 receptūras kiekvienai fermentuotai arbatai – su kriaušių sultimis; su kriaušių ir šaltalankių sultimis; su kriaušių ir svarainių sultimis. Išmatavus pagamintų prototipų parametrus, didžiausią titruojamąjį rūgštingumą turėjo mėginiai su kriaušių ir svarainių sultimis, todėl jie buvo rūgščiausi, o mažiausią – su kriaušių sultimis, todėl jie buvo mažiausiai rūgštūs. Visi mėginiai buvo vertinami jusliškai – nustatytas išvaizdos, spalvos, kvapo, skonio, rūgštumo, saldumo, liekamojo skonio ir bendras gėrimų priimtimumas. Įvertinus 28 vertintojų atsakymus, nustatyta, kad vartotojams labiau patiko mažiau rūgštūs mėginiai: pagal juslines savybes ir bendrą priimtinumą, geriausiai įvertinti mėginiai buvo su džiovinto gauromečio arbata ir kriaušių sultimis ir su fermentuoto gauromečio arbata ir kriaušių bei šaltalankių sultimis.

Literatūros sąrašas

1. R. M. D Coelho, A. Almeida, L., R. Q. G. do Amaral, R. N. da Mota, P. H. M. de Sousa. Kombucha: Review. International Journal of Gastronomy and Food Science, Volume 22, 2020, 100272.
2. E. Jariene, M. Lasinskas, H. Danilcenko, N. Vaitkevičienė, A. Slepėtienė, K. Najman, E. Hallmann. Polyphenols, antioxidant activity and volatile compounds in fermented leaves of medicinal plant rosebay willowherb (*Chamaenerion angustifolium L.*) holub). Plants, 2020, 9(12), 1–15.

KONSTRUKCINĖS TEKSTILĖS DENGIMAS SIDABRO OKSIDU IR SAVYBIŲ TYRIMAS

Emilija Skuodaite^{1*}, Valentina Krylova¹

¹ Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva

* emilija.skuodaite@ktu.edu

Įvadas

Pasaulyje intensyviai naudojama Saulės energija (SE) yra pripažįstama kaip vienas efektyviausių atsinaujinančios energijos šaltinių, kuris ateityje galėtų pakeisti iškastinį kurą. Todėl energijos gavimo iš SE technologijų tobulinimas yra skatinamas ir tai bus tęsiama iki Lietuvos ekonomiškai ir techniškai priimtinos SE išteklių panaudojimo plėtos ribos. Taip pat sparčiai populiarėja lengvų, lanksčios struktūros statybų srities konstrukcinės tekstilės (KT) medžiagų panaudojimas naujų statinių statyboje. Tai inovatyvios medžiagos, papildančios tradicinius architektūrinius sprendimus. Kadangi jos naudojamos didelių išorinių pastatų dalių padengimui, šių medžiagų funkcijų plėtra integruojant SE konversijos į elektros energiją elementų modulius yra perspektyvi, leidžianti pelningai išnaudoti erdvę, statyti energetiškai efektyvius statinius.

Kadangi SE sudaryti iš skirtingas funkcijas atliekančių sluoksnių, svarbu optimizuoti kiekvieną jų, atsižvelgiant į tarpusavio sąveiką. Gerais kandidatais yra neorganiniai puslaidininkiai, nes jie dažniausiai gerokai pigesni už organinius analogus, jų laidis pakankamai aukštas, bei jiems būdinga platesnė šviesos spektro absorbcijos sritis [1]. Derinant KT mechaninį lankstumą, atsparumą atmosferos poveikiui bei cheminėms medžiagoms su optinėmis bei funkcinėmis neorganinių puslaidininkių savybėmis, atsiveria galimybė sukurti unikalius, lengvus ir lanksčius hibridinius saulės elementus [2].

Sidabro oksidas (Ag_2O) yra p-tipo puslaidininkis, kurį lengva gauti nesudėtingomis cheminėmis reakcijomis. Literatūroje pateikta daug ženkliai besiskiriančių Ag_2O sluoksnių draustinės energijos juostos (E_g) verčių nuo 1,2 eV [3] iki 3,4 eV [4], priklausančių nuo Ag_2O stochiometrinės sudėties, kristališkumo laipsnio, fazinės sudėties ir naudoto nusodinimo metodo. Siekiant padidinti nusodinimo efektyvumą ir sumažinti gamybos kaštus, pasirinktas neorganinių puslaidininkių sluoksnių cheminis nusodinimas iš tirpalų, kuris nereikalauja brangios aparatūros, energijos sąnaudų, nes procesai efektyviai vyksta atmosferos slėgio ir žemos temperatūros sąlygomis.

Darbo tikslas – cheminis Ag_2O sluoksnių nusodinimas lanksčios konstrukcinės tekstilės paviršiuje ir gautų sluoksnių cheminės sudėties, paviršiaus morfologijos ir optinių charakteristikų nustatymas.

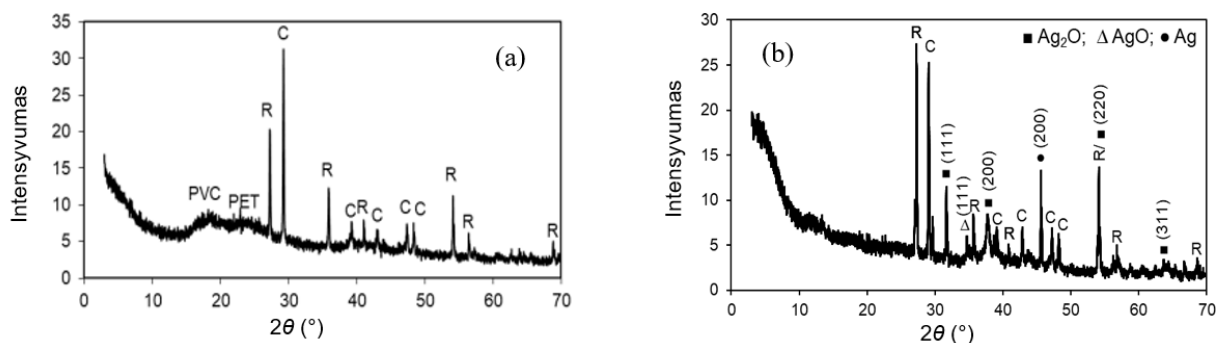
Tyrimo objektas ir metodika

Ag_2O sluoksniai buvo nusodinti ant 0,53 mm storio, 60×20 mm² dydžio lanksčios polietileno tereftalato (PET) pluošto iš abiejų pusių padengto polivinilchlorido (PVC) su CaCO_3 ir TiO_2 užpildais bei lako sluoksniais KT (Verseidag-Indutex GmbH, Austria), naudojant nuosekliosios joninio sluoksnio adsorbcijos ir reakcijos metodą (*angl.* Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)). KT bandinių paviršiaus hidrofiliškumui bei adhezinėms savybėms padidinti jie iš pradžių buvo šiuurkštinami ir šėdinami 4,2 M NaOH tirpalu 65±1°C temperatūroje 1,5 h. Tirpalams ruošti naudotas distiliuotas vanduo bei analizinio grynumo reagentai. Eksperimentiniu būdu nustatyta tirpalų koncentracija, temperatūra ir bandinių išlaikymo juose trukmė, vizualiai įvertinant suformuoto Ag_2O sluoksnio vientisumą bei homogeniškumą. Ag_2O nusodinimui buvo naudojami 0,1 M AgNO_3 bei 0,35 M NaOH tirpalai. Kiekviename jų bandiniai išlaikyti po 6 h, vieno ciklo trukmė – 12 h. Atlikti 6 Ag_2O nusodinimo ciklai. Gauti Ag-O/KT kompozitai pirmiausia buvo nuplaunami stipria vandens

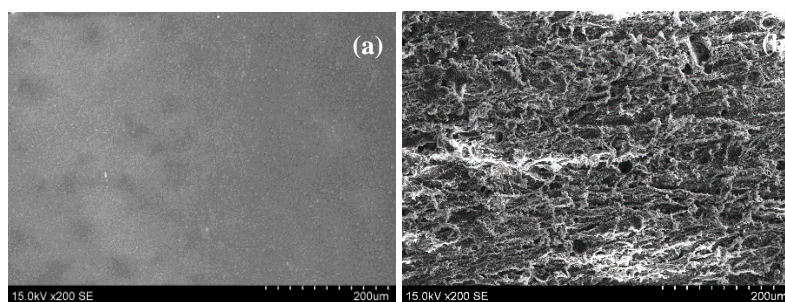
srove, po to distiliuotu vandeniu, išdžiovinami ore ir analizuojami. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) atlikta Bruker Advance D8 difraktometru. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) atlikta Hitachi S-3400N mikroskopu su Bruker Quad 5040 EDS sistema. UV-Reg spektrinė analizė atlikta naudojant Lambda 35 spektrometrą.

Rezultatai ir jų aptarimas

PET būdingos 3 Rentgeno difrakcijos smailės ties $2\theta = 17,1^\circ$, $22,6^\circ$ ir $26,2^\circ$ [5], o PVC – 2 difrakcijos smailės ties $2\theta = 17,70^\circ$ ir $24,70^\circ$ [6]. KT RSD kreivėje (1 pav., a) stebimos dvi plačios smailės, rodančios, kad PET ir PVC yra amorfinės fazės. Kitos difrakcijos smailės priskirtinos užpildams: ties $2\theta = 27,51^\circ$, $36,14^\circ$, $41,32^\circ$, $54,42^\circ$ ir $56,72^\circ$ – tetragonaliniam rutilui TiO_2 (JCPDF Nr. 84-1284), o ties $2\theta = 29,59^\circ$, $39,53^\circ$, $43,29^\circ$, $47,65^\circ$ ir $48,61^\circ$ – romboedriniam kalcitui CaCO_3 (JCPDF Nr. 72-1651). Ag-O/KT kompozito po 6 nusodinimo ciklų rentgenogramoje identifikuotos naujos difrakcijos smailės: ties $2\theta = 32,70^\circ$, $37,90^\circ$ ir $65,49^\circ$ priskiriamos kubinės struktūros Ag_2O (JCPDF Nr. 41-1104), smailė esanti ties $2\theta = 34,76^\circ$ yra susijusi su monoklininiu AgO (JCPDF Nr. 84-1547), o smailė ties $2\theta = 38,1^\circ$ gali būti priskirta kubinės struktūros Ag (JCPDF Nr. 4-783). Nauja smailė, esanti ties $2\theta = 45,67^\circ$, gali būti indeksuojama kaip Ag , arba ji gali būti siejama su mišria $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ faze. Smailė ties $2\theta = 54,60^\circ$ gali būti indeksuojama kaip Ag_2O ir/arba priskirta TiO_2 smailei.



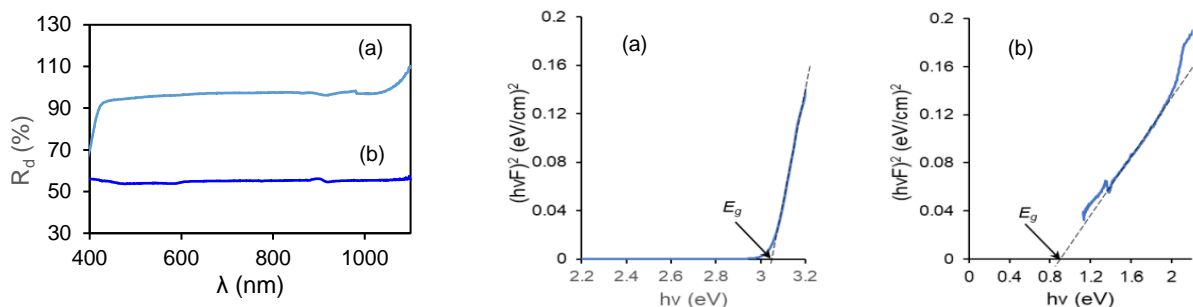
1 pav. Rentgenogramos: (a) – KT, (b) – Ag-O/KT kompozitas. C – CaCO_3 , R – TiO_2 (rutilas), ■ – Ag_2O , Δ – AgO , ● – Ag .



2 pav. SEM mikro nuotraukos: (a) – KT, (b) – Ag-O/KT kompozitas.

KT ir Ag-O/KT kompozito po 6 nusodinimo ciklų SEM mikro nuotraukos pateiktos 2 pav. KT paviršius yra santykinai lygus ir SEM mikro nuotraukoje matomi tik maži ($<10 \mu\text{m}$) užpildų grūdėliai (2 pav., a). Ag-O/KT kompozito paviršius sudarytas iš įvairaus nanometrinių dydžio kristalitų, kurie suaugę į aglomeratus, išsidėsčiusius skirtingame aukštyje (2 pav., b).

KT ir Ag-O/KT optinės savybės tirtos užrašant UV-Reg difuzinio atspindžio spektrus (3 pav.).



3 pav. UV-Reg difuzinio atspindžio spektrai ir $(hfF)^2 = f(hv)$ priklausomybės: (a) – KT, (b) – Ag-O/KT kompozitas.

Draudžiamosios energijos juostos plotis E_g buvo apskaičiuotas iš UV-Reg difuzinio atspindžio spektro, taikant Kubelka-Munk metodą, naudojant šias lygtis:

$$F \cdot (R) = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R} \quad \text{ir} \quad hfF \sim (hv - E_g)^n,$$

čia F – Kubelka-Munk funkcija; R – atspindys; hf – fotono energija; E_g – draudžiamosios energijos juostos plotis; n – konstanta, vadinama pereinamojo režimo galios koeficientu. Leidžiamiesiems tiesioginiams ir netiesioginiams perėjimams $n = 2$ ir $1/2$, atitinkamai. E_g nustatymui braižoma $(hfF)^2 = f(hv)$ priklausomybė (3 pav.), iš kurios per kreivės tiesinę dalį brėžiama liestinė. Jos sankirtos su hf ašimi taškas parodo E_g vertę. Optinės charakteristikos rodo E_g poslinkį nuo $3,05 \pm 0,02$ eV, nustatytą KT, iki $0,89 \pm 0,02$ eV, nustatytą Ag-O/KT kompozitui.

Išvados

1. Nustatytos optimalios Ag_2O sluoksnių ęsdintos KT paviršiuje nusodinimo sąlygos.
2. RSDA nustatyta, kad nusodinti sluoksniai sudaryti iš polikristalinės mišrios fazės medžiagų: Ag_2O , AgO ir metalinio Ag.
3. SEM parodė, kad sluoksniai sudaryti iš skirtingo nanometrinių dydžio kristalitų, kurie suaugę į didesnius aglomeratus.
4. Nustatyta, kad Ag-O/KT kompozitas yra tiesioginės draudžiamosios energijos juostos pločio puslaidininkis, kurio E_g yra $0,89 \pm 0,02$ eV.

Literatūros sąrašas

1. S. Kar, J. K. Roy, J. Leszczynski // *Comput. Mater.*, 2017, **3**, 22, 1–12.
2. M. Moser, A. Wadsworth, et al. // *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 18, 2100056.
3. E. Fortui, F.L. Weichman // *Phys. Stat. Sol. B*, 1964, **5**, 515–524.
4. E. Lund, A. Galeckas, A. Azarov, E.V. Monakhov, B.G. Svensson // *Thin Solid Films*, 2013, **536**, 156–159.
5. Y. Zhang, Y. Jia, L. Hou // *RSC Advances*, 2018, **8**, 31471.
6. A.M. Abdelghany, M.S. Meikhail, N. Asker // *J. Mater. Res. Technol.*, 2019, **8**, 5, 3908–3916.

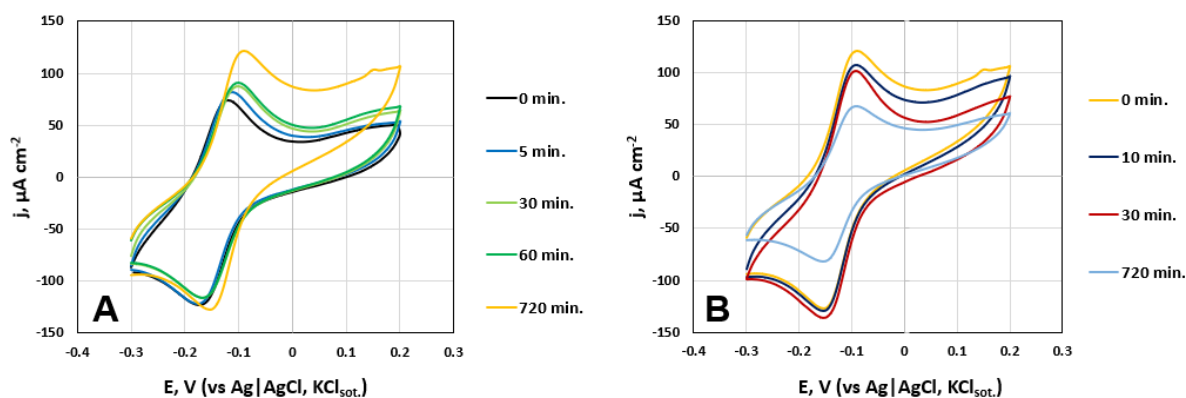
MAKSENŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Gerda Žižiūnaitė^{1*}, Kajus Momgaudis¹, Povilas Virbickas¹, Aušra Valiūnienė¹

¹ Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva

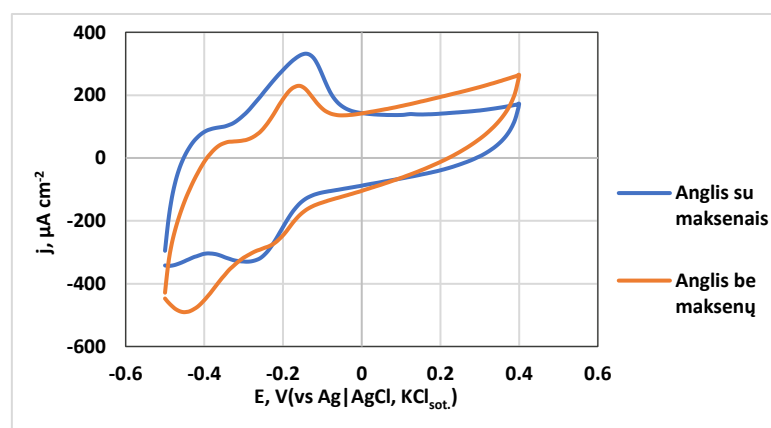
*gerda.ziziunaite@chgf.stud.vu.lt

Darbo tikslas – modifikuoti anglies elektrodą maksenais, tirti galimybę pritaikyti šį elektrodą mielių biokuro elemento formavimui, įvertinti maksenų citotoksiškumą mielėms.



1 pav. A - CV kreivių kitimas laike sistemoje su mielėmis ir gliukoze. Naudota trijų elektrodų sistema (darbinis anglies, palyginamasis Ag|AgCl, KCl_{soł.} ir pagalbinis platinos elektrodai). Celė pripildyta PBS (pH 7,1, 0,01 M Na₂HPO₄, 0,1 M NaCl), 0,3 mM metileno mėlynojo, 30 mM gliukozės, 1 g mielių. B – CV kreivių kitimas laike į sistemą A pridėjus 300 μL maksenų tirpalo.

CV kreivėse matomi maksimumai reprezentuoja metileno mėlynojo redokso reakcijas. 1A pav. CV maksimumų kilimas laike indikuoja, kad mielėms metabolizuojant gliukozę yra generuojami elektronai, kurie yra perduodami metileno mėlynajam kaip krūvio pernašos tarpininkui. Taigi, redokso maksimumų kilimas rodo, kad mielės tirpale yra gyvybingos. Tuo tarpu iš 1B pav. matome, kad į tirpalą su mielėmis ir gliukoze įpylus maksenų tirpalo maksimumai ima mažėti – mielės nebėra gyvybingos.



3 pav. Tyrimai metileno mėlynojo tirpale, sudarytame iš 0,3 mM metileno mėlynojo ir buferio (PBS, pH 7,1, 0,1 M NaOH, 0,01 M NaH₂PO₄), darbinis elektrodas – anglies elektrodas arba maksenais modifikuotas anglies elektrodas atitinkamai, pagalbinis elektrodas – platina. Potencialas skleistas 50 mV/s greičiu. Ciklai registruoti po 1 h nuo eksperimento pradžios.

Siekiant kuo labiau išvengti toksiško mielių poveikio maksenam, anglies elektrodas buvo modifikuotas maksenais fizikinės adsorbcijos būdu. 3 pav. lyginamos CV PBS ir metileno mėlynojo tirpale naudojant paprastą anglies elektrodą ir maksenais modifikuotą anglies elektrodą. Pastebėta, kad maksenais modifikuotas anglies elektrodas pasižymi didesniu laidumu.

NaAlGeO₄ SINTEZĖ IR Eu³⁺, Dy³⁺, Bi³⁺ LEGIRUOTŲ MĖGINIŲ LIUMINESCENCIJOS TYRIMAS

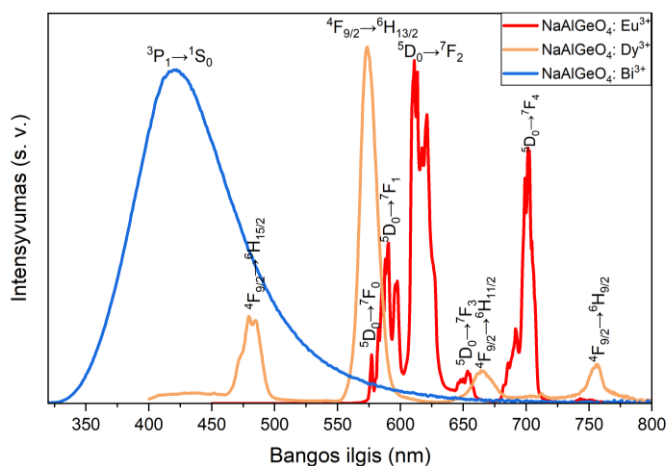
Gabija Janušauskaitė^{1*}, Martynas Misevičius¹

¹ Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva
*el. paštas gabija.janusauskaite@chgf.stud.vu.lt

Pastaruojų metu, baltos šviesos diodai (w-LED) gaminami dengiant geltoną šviesą skleidžiančius YAG:Ce³⁺ fosforus ant mėlynai švytinčių InGaN mikroschemų. Tačiau šie šviesos diodai stinga raudoną šviesą išskiriančio komponento, dėl to jų koreliuojanti spalvos temperatūra (CCT) yra aukšta, o spalvų perteikimo indeksas (CRI) žemas [1]. Siekiant pagerinti šviesos šaltinių parametrus, ieškoma naujų fosforų, o retųjų žemių jonais legiruoti germanatai atrodo perspektyvūs kandidatai.

Natrio aliuminio germanatas NaAlGeO₄ turi kalcio ferito struktūrą, kurio erdvinė grupė Pnma, kristalinės gardelės parametrai a=8,87 Å, b=2,84 Å, c=10,40 Å, o tankis D_x=4,73 g/cm³ [2]. Dėl žemos sintezės temperatūros ir puikių fizikinių bei cheminių savybių germanatams skiriama vis daugiau dėmesio. Jų struktūroje esantys retųjų žemių jonai veikia kaip liuminescencijos aktyvatoriai, o kai kuriais atvejais, pavyzdžiui, Na(Al,Ga)Ge₃O₈ [3] nanokristalams, būdinga ilgalaikė liuminescencija, kai pašalinus sužadinimo šaltinį, junginio švytėjimo trukmė yra ilgesnė nei 100 valandų. Šiame darbe tiriami NaAlGeO₄ fosforai, legiruoti Eu³⁺, Dy³⁺ ir Bi³⁺, kurie manoma, jog gali būti pritaikyti šviesos diodams.

Naudojant kietafazių reakcijų metodą buvo susintetinta serija NaAlGeO₄ mėginių, legiruotų skirtingomis europio, disprozio arba bismuto koncentracijomis. Gauti mėginiai analizuoti taikant rentgeno spindulių difrakciją bei fotoliuminescencijos tyrimus – sužadinimo ir emisijos spektrus, liuminescencijos gesimo trukmę bei kvantinius našumus. Iš emisijos spektrų (1 pav.) nustatyta, jog Eu³⁺ legiruoti mėginiai pasižymi raudona emisija, kai bangos ilgis 611 nm, legiravus Dy³⁺ geltonos spalvos šviesa matoma, kai λ=573,5 nm, o Bi³⁺ mėginiuose ties 420 nm išspinduliuojama mėlyna spalva.



1 pav. NaAlGeO₄ mėginių, legiruotų europiu (λ_{ex} = 393 nm), disproziu (λ_{ex} = 348 nm) ir bismutu (λ_{ex} = 310 nm), emisijos spektrai

Literatūros sąrašas

1. B. Fan, W. Zhou, S. Qi, W. Zhao, Eu³⁺-doped NaYGeO₄: A novel red-emitting phosphors for ultraviolet or blue chips excited white LEDs, *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, Volume 283, 121158.
2. A. F. Reid, A. D. Wadsley, A. E. Ringwood, High pressure NaAlGeO₄, a calcium ferrite isotype and model structure of silicates at depth in the earth's mantle, *Acta Crystallographica*, 1967, Volume 23, Issue 5, 736–739.
3. P. Li, M. Peng, L. Wondrazek et al., Red to near infrared ultralong lasting luminescence from Mn²⁺-doped sodium gallium aluminum germanate glasses and (Al,Ga)-albite glass-ceramics, *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, Volume 3, Issue 14, 3406-3415.

NAFTIRIDINO FRAGMENTUS TURINČIŲ ELEKTROAKTYVIŲ JUNGINIŲ SINTEZĖ IR SAVYBIŲ TYRIMAS

Justina Gužauskienė¹, Rasa Keruckienė

¹ Polimerų chemijos ir technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, K. Barsausko g. 59, Kaunas, Lietuva

*justina.kartanaite@ktu.edu

Per pastaruosius 30 metų išaugo iš organinių medžiagų pagaminamų šviesą skleidžiančių diodų (OLED) skaičius. Organiniai šviesą skleidžiantys diodai šiandien yra vienas iš pagrindinių šviesos šaltinių, naudojamų buitiniuose elektros prietaisuose, nuo telefonų iki televizorių ekranų, kuriuos naudojame kasdien. Tokį pasisėkimą lėmė donorinių ir akceptorinių fragmentų sujungimas į vieną molekulę, kas leidžia gauti medžiagas, pasižyminčias išskirtinėmis šviesą skleidžiančiomis savybėmis, dideliu energijos sunaudojimu. [1,2] Organiniai junginiai, pasižymintys uždelstą emisiją, yra vienas iš būdų kaip pagerinti organinių šviesą skleidžiančių diodų efektyvumą. Su uždelstą emisiją pasižyminčiomis medžiagomis pagaminamų OLED prietaisų vidinis kvantinis efektyvumas gali pasiekti net 100 proc., o prietaisų, pagamintų su įprastomis fluorescentinėmis medžiagomis tik 25 proc. [1] Pastaruoju metu naftiridino akceptorinius pakaitus turintys uždelstą emisiją spinduoliai vis plačiau naudojami efektyvių OLED'ų struktūrų kūrimui. [3-4]. Todėl šiame darbe dvipakopei sintezei pasirinktas naftiridino akceptorinis ir elektrondonoriniai karbazolo ir dimetilakridano fragmentai. Bus pristatytos spinduolių su naftiridino fragmentu elektrocheminės, fotoelektrinės ir fotofizikinės savybės.

Literatūros sąrašas

1. H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu ir kt.// Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, 2012, 492, 234-238. *Nature* **492**, 234–238 (2012). <https://doi.org/10.1038/nature11687>
2. K.Kim, J.Kim//Origin and Control of Orientation of Phosphorescent and TADF Dyes for High-Efficiency OLEDs, 2018, 30, 1705600.
3. X. Zhou, H. Yang, Z.Chen, S.Gong, Z.Lu, C.Yang //Naphthyridine-Based Emitters Simultaneously Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence and Aggregation-Induced Emission for Highly Efficient Non-Doped Fluorescent OLEDs, 2019, 7, 6607-6615.
4. T.C. Yeh, J. De Lee, L.Y. Chen, T. Chatterjee, W. Hung, K.T. Wong// New Naphthyridine-Based Bipolar Host Materials for Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes, 2010, 70, 55-62.

N-APSAUGOTO-5-PAKEISTO-INDOLINO SINTEZĖS OPTIMIZAVIMAS

Gabrielius Stankus^{1*}, Dovilė Bubnytė¹, Gražvydas Lukinavičius², Vida Malinauskienė¹

¹Organinės chemijos katedra Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas,
Kaunas, Lietuva

²Chromatino žymėjimo ir vaizdinimo grupė, Makso Planko daugiadisciplininių gamtos mokslų institutas,
Getingenas, Vokietija

*el. paštas: gabrielius.stankus@ktu.edu

Fluorescencinė mikroskopija yra išskirtinė technika leidžianti stebėti procesus vykstančius gyvose ląstelėse [1]. Fluorescencinės molekulės, dar vadinamos fluoroforais, yra naudojamos biomolekulių žymėjimui. Mažamolekuliniai sintetiniai fluoroforai pasižymi savybėmis, kurios nulemia jų pranašumą gyvų ląstelių superskiriamosios gebos mikroskopijoje: mažesni nei fluorescenciniai baltymai ir nanodalelės; gali pasižymėti išskirtiniu ryškumu ir fotostabilumu [2]; specifinis prisijungimas prie viduląstelių baltymų yra lengviau išsprendžiama problema nei nanodalelių atveju [3]. Gan daug dėmesio skiriama rodamino fluoroforams dėl jų didelio molinio sugerties koeficiento, puikios kvantinės išėigos ir atsparumo fotoblukimui. Dar viena svarbi rodamino dažiklių savybė yra ta, kad vandeniniuose tirpaluose jie egzistuoja pusiausvyroje tarp dviejų formų – nefluorescuojančio spirolaktono ir fluorescuojančio cviterjono [4]. Biologinėms reikmėms palankūs mažamolekuliniai fluoroforai, sugeriantys tolimojoje raudonojoje ar net artimojoje infraraudonojoje (IR) optinėje srityje dėl mažesnio invaziškumo bei autofluorescencijos išvengimo [5].

Šio darbo tikslas buvo parinkti tinkamas sąlygas naujo, indolino frangentą turinčio fluoroforo prekursoriaus sintezei. Siekiant įgyvendinti užsibrėžtą tikslą buvo iškelti trys darbo uždaviniai:

1. Iš indolo gauti *N*-apsaugotą-(hidroksimetil)indoliną;
2. Iš *N,N*-dimetilnilino gauti *N,N*-dimetil-3-(prop-1-en-2-il)aniliną;
3. Parinkti *N,N*-dimetil-3-(prop-1-en-2-il)anilino Friedelio Kraftso alkilavimo *N*-apsaugotu(hidroksimetil)indolinu reakcijos sąlygas.

Įgyvendinant komponentų Friedelio Kraftso alkilavimo reakcijai sintezę, daugiausiai dėmesio buvo skiriama poros nestabilių tarpinių junginių gryninimo procedūrų optimizavimui. Galiausiai parenkant Friedelio Kraftso alkilavimo reakcijos sąlygas buvo tiriama trijų faktorių įtaką produkto išėigai: katalizatoriaus (AlCl₃ arba BF₃), funkcinės grupės tipo alkilinančiame agente (hidroksi arba triflato) ir gryninimo būdo.

Visų naujų tarpinių junginių ir tikslinio produkto struktūra patvirtinta remiantis ¹H BMR, ¹³C BMR, IR ir MS spektrų duomenimis bei atliekant elementinę analizę.

Literatūros sąrašas

1. C. Schirripa Spagnolo, S. Luin // International Journal of Molecular Sciences, 2022, **23**, 23, p. 14949.
2. J. B. Grimm *et. al.* // Nature Methods, 2020, **17**, 8, p. 815–821.
3. L. Wang *et. al.* // Journal of the American Chemical Society, 2019, **141**, 7, p. 2770–2781.
4. L. Yuan *et. al.* // Chemical Society Reviews, 2013, **42**, 2, p. 622–661.
5. K. Kolmakov *et. al.* // Chemistry - A European Journal, 2010, **16**, 1, p. 158–166.

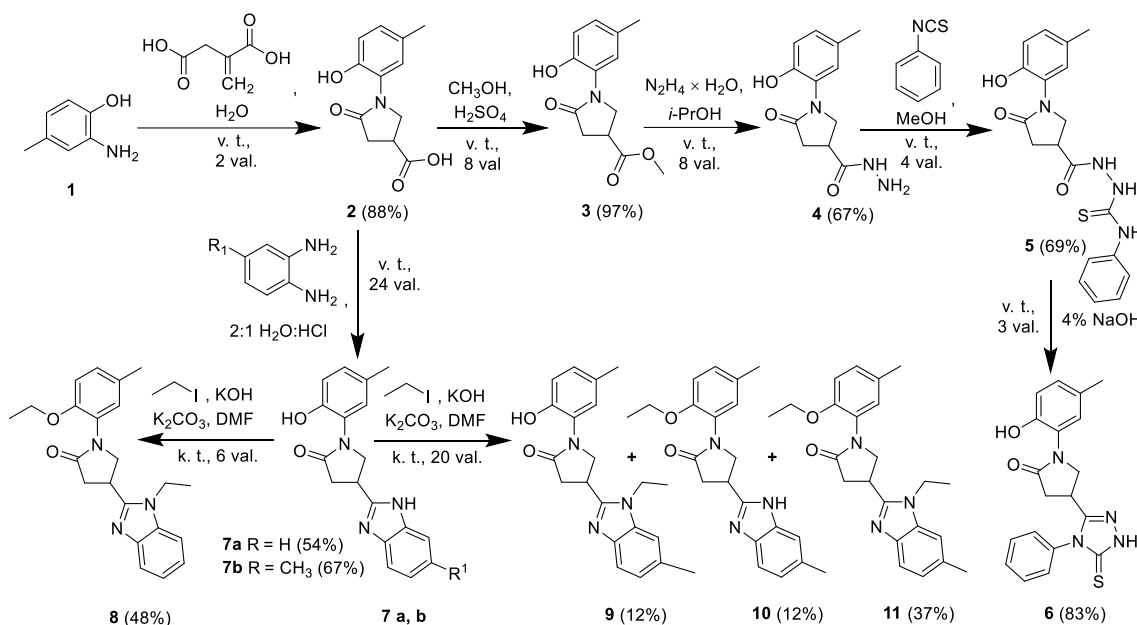
NAUJŲ 1-(2-HIDROKSI-5-METILFENIL)-5-OKSOPIROLIDIN-3-KARBOKSIRŪGŠTIES DARINIŲ SINTEZĖ

Karolis Krikštaponis^{1*}, Birutė Grybaitė¹, Vytautas Mickevičius¹

¹ Organinės chemijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva

*karolis.krikstaponis@ktu.edu

Pirolidinonų, triazolų ir benzimidazolų dariniai yra svarbūs medicininėje chemijoje, kadangi pasižymi plačiu panaudojimu ir geromis farmakologinėmis savybėmis. Šių klasių junginiams būdingos antioksidacinės, antibakterinės, antivirusinės, priešgrybelinės, priešvėžinės, antiparazitinės, antihipertenzinės ir antikonvulsinės savybės. Tokių vaistų kaip, metadoksino, ribavirino, albandazolo farmakoforą sudaro anksčiau išvardintos žiedinės struktūros [1, 2]. Dėl to, šio tyrimo tikslas – susintetinti šias struktūras turinčias naujas biologiškai aktyvias molekules ir ištirti jų chemines bei biologines savybes. Junginiai buvo susintetinti daugiapakopės sintezės metu, kurios schema pavaizduota 1 pav.



1 pav. 1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-5-oksopirolidin-3-karboksirūgštis ir jos darinių sintezė

Pradinis junginys, 1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-5-oksopirolidin-3-karboksirūgštis (2), gaunamas reakcijos tarp 2-amino-4-metilfenolio (1) ir itakono rūgštis metu. Šį produktą veikiant metanolio ir esant katalitiniams kiekiui sieros rūgštis gaunamas esteris 3, o pastarasis hidrazinolizės reakcijos metu paverčiamas hidrazidu 4. Hidrazido savybė reaguoti su tiocianatais leidžia susintetinti tiosemikarbazidą 5, iš kurio šarminės ciklizacijos būdu gaunamas triazolo žiedą turintis darinys 6. Karboksirūgščiai 2 reaguojant su benzendiaminiais gaunami benzimidazolai 7 a, b. Benzimidazolų alkilavimo reakcijoje, naudojant 6 ekv. etiljodido perteklių, gautas dialkilintas darinys 8, o 3 ekv. – 9, 10 ir 11 junginių mišinys. Pastarieji junginiai išgryninti kolonelinės chromatografijos būdu. Suplanuoti junginių antioksidaciniai, antibakteriniai ir priešgrybeliniai tyrimai, o jų struktūros įrodytos ¹H BMR, ¹³C BMR, FT-IR spektroskopijos ir elementinės analizės metodais.

Literatūros sąrašas

1. D. Joshi, K. Parikh // Synthesis and evaluation of novel benzimidazole derivatives as antimicrobial agents, 2014, **23**, 1290–1299.
2. M. Gagné-Boulet et al. // Phenyl 4-(2-oxopyrrolidin-1-yl)benzenesulfonates and phenyl 4-(2-oxopyrrolidin-1-yl)benzenesulfonamides as new antimicrotubule agents targeting the colchicine-binding site, 2021, **213**, 113136.

NAUJŲ 2-(CHLORFENIL)-N-(HETEROARIL)ACETAMIDŲ SINTEZĖ IR ANTIBAKTERINIO AKTYVUMO TYRIMAS

Gabrielė Juraitytė^{1*}, Roberta Kybartaitė¹, Vida Malinauskienė¹, Simona Gelažunaitė², Paulius Ruzgys²,

¹Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva,

²Gamtos mokslų fakultetas, Vytauto Didžiojo universitetas, Kaunas, Lietuva,

*gabriele.juraityte@ktu.edu

Šiuo metu nieko nebestebina atsirandančios naujos bakterijų rūšys, kurios kelia pavojų antibiotikų veiksmingumui [1]. Dirbtinio intelekto programos vis dažniau naudojamos prognozuojant galimų vaistinių veikliųjų medžiagų struktūrą, tačiau jos vis dar nėra pakankamai efektyvios. Išlieka aktualus naujų, potencialiai antibakteriniu aktyvumu pasižyminčių, junginių kūrimas sujungiant kelis fragmentus, kurie anksčiau jau yra pasižymėję panašiu aktyvumu. Taip paruošta junginių grupė yra testuojama, o tolimesnės modifikacijos yra planuojamos pagal preliminarinius biologinių tyrimų rezultatus. Yra žinoma, kad antibakteriniu poveikiu pasižymi tiek įvairūs 2-arilacetamidai [2], tiek piridino dariniai [3]. VDU mikrobiologams atlikus eilės KTU Organinės chemijos katedroje susintetintų naujų junginių antibakterinių savybių tyrimus, pastebėta, kad 2-(3-chlorfenil)-N-(piridin-2-il)acetamidas ir 2-(3-chlorfenil)-N-(piridin-4-il)acetamidas pasižymi antibakteriniu aktyvumu prieš *E.Coli dh5a* bakterijų liniją. Tęsiant bendradarbiavimą buvo išsikeltas naujas tyrimo tikslas – praplėsti šių junginių biblioteką naujais analogiškais dariniais ir nustatyti šios klasės junginių antibakterinių savybių priklausomybę nuo chloro atomo benzeno žiede padėties, piridino prijungimo padėties bei jame esančių papildomų pakaitų.

Siekiant įgyvendinti užsibrėžtą tikslą buvo atliktos įvairių aminopiridinių *N*-acilinimo reakcijos su 2-(3-chlorfenil)acto ir 2-(4-chlorfenil)acto rūgštimis. Šio projekto metu buvo sėkmingai parengtas naujų junginių bibliotekos papildymas. Siekiant patikimai įrodyti gautų junginių struktūrą buvo naudojami spektrinės analizės (BMR, IR) bei masių spektrometrinės analizės (MS) metodai. Visi biologiniams tyrimams paruošti junginiai buvo gryninami iki ne mažesnio nei 97% grynumo (LC-MS) ir buvo atlikti jų antibakterinio aktyvumo prieš *E.Coli dh5a* bakterijų liniją tyrimai. Gavus rezultatus buvo įvertinta chloro atomo padėties benzeno žiede įtaka biologiniam aktyvumui ir pasirinkta toliau plėsti tik 2-(4-chlorfenil)acetamido darinių biblioteką. Įvertinta, kad palankiau turėti mažesnę heterociklą prie amido azoto atomo.

Pranešimo metu bus aptariama junginių sintezė, biologinių tyrimų rezultatai ir pristatomos tolimesnių tyrimų perspektyvos.

Tyrimai dalinai finansuoti Lietuvos mokslo tarybos (LMT) studentų laisvu nuo studijų metu mokslinių tyrimų projekto Nr. S-ST-22-8 lėšomis.

Literatūros sąrašas

1. J. V. de. Oliveira Santos, et al., Current Microbiology. 2022, 79 (6), 175.
2. P. S. Nayak, et al., Medicinal Chemistry Research. 2014, 23, 4280–4294.
3. P. Wang, et al., Journal of Medicinal Chemistry. 2021, 64 (9), 6241-6261.

NAUJŲ 3-(9-ETILKARBAZOL-3-IL(TIAZOL-2-IL)AMINO)PROPANO RŪGŠTIES DARINIŲ SINTEZĖ

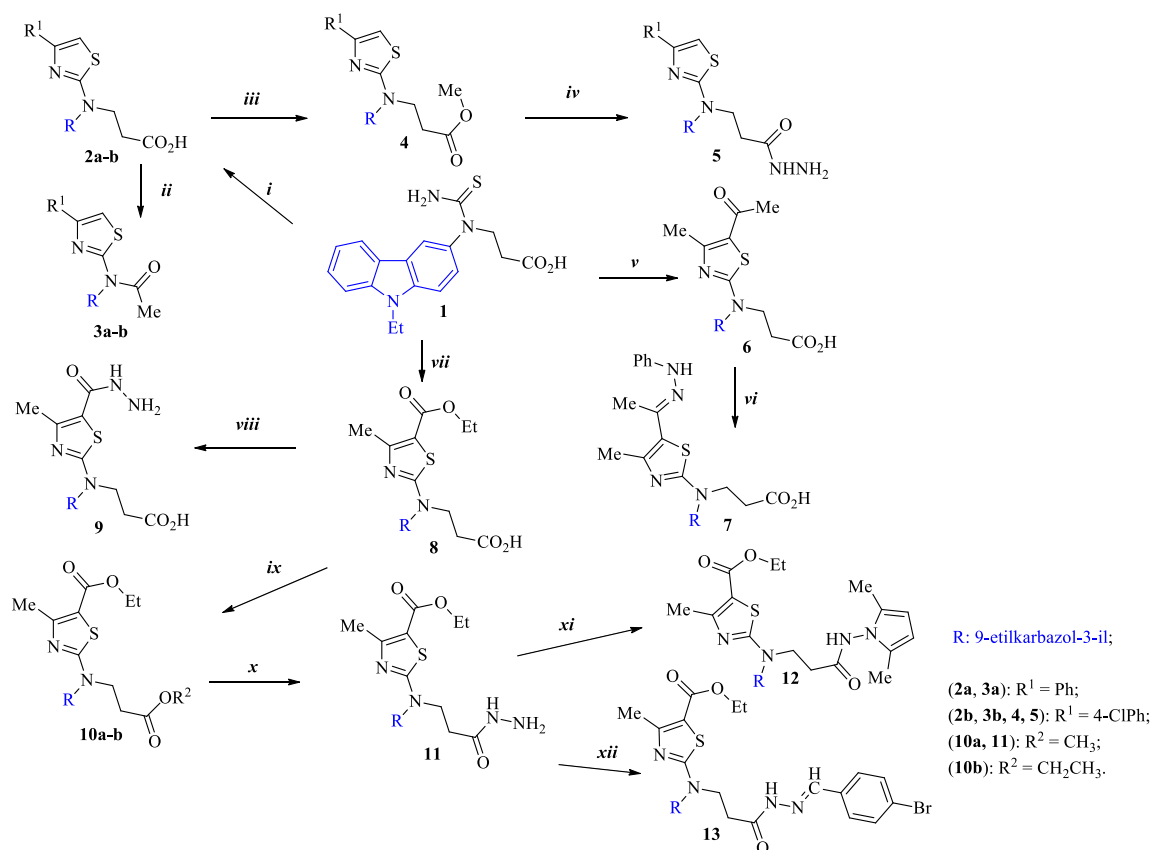
Vaida Plečkaitytė^{1*}, Birutė Sapijanskaitė-Banevič²

¹ Kauno technologijos universitetas, Organinės chemijos katedra, Kaunas, Lietuva

* *vaida.pleckaityte@ktu.lt*

Šiame darbe *N,N*-dipakeistiems aminoriazolo dariniams **2a-b**, **6**, **8** gauti taikytas *Hantzsch* metodas – *N*-(9-etilkarbazol-3-il)-*N*-tiokarbamoil- β -alaniną veikiant įvairiais α -halogenkarboniliniai junginiais.

Gautus tiazolus **2a-b** veikiant su acto rūgšties anhidridu acilinimas į tiazolo žiedo 5-ąją padėtį nevyko, nes iš reakcijos mišinio buvo išskirti tik *N*-acildariniai **3a-b**. Karboksialkilfragmentą turintys junginiai **2b**, **8** buvo esterinami, o gautus esterius **4**, **10a** veikiant trimis ekvivalentais hidrazino monohidrato verdančiame 2-propanolyje susintetinti hidrazidai **5**, **11**. Nustatyta, kad **10a** junginio kiekvienos esterinės grupės hidrazinolizė vyksta nevienodai, β -alanino rūgšties esterio metilgrupė pasižymėjo didesniu reaktingumu, o antroji esterinė grupė, esanti 5-oje tiazolo žiedo padėtyje, tomis pačiomis sąlygomis nereagavo.



i ArCOCH₂Br, acetonas, vir.t. 12 val.; *ii* Ac₂O, 150 °C, 64 val.; *iii* MeOH, H⁺, vir.t., 5 val.; *iv* N₂H₄·H₂O, 1,4-dioksanas, vir.t., 45 val.; *v* 3-chlor-2,4-pentandionas, acetonas, vit. t. 4 val.; *vi* PhNHNH₂, CH₃COOH, MeOH, vir.t. 9 val.; *vii* etil-2-chloroacetatas, CH₃COONa, H₂O, vir. t. 7 val.; *viii* N₂H₄·H₂O, *i*-PrOH, vir.t., 20 val.; *ix* a) MeOH, H⁺, vir. t., 4 val., b) EtOH, H⁺, vir. t. 4 val.; *x* N₂H₄·H₂O, *i*-PrOH, vir.t., 25 val.; *xi* 2,5-heksandionas, CH₃COOH, *i*-PrOH, vir.t., 21 val.; *xii* 4-BrC₆H₄CHO, CH₃COOH, 1,4-dioksanas, vir. t. 8 val.

1. Schema. 3-(9-Etilkarbazol-3-il(tiazol-2-il)amino)propano rūgšties darinių sintezė.

Ištirta 5-aciltiazolo **6** nukleofilinio prijungimo reakcija su fenilhidrazinu metanolyje, naudojant katalizatorių acto rūgštį, ir gautas hidrazino fragmentą turintis darinys **7**.

Kondensuojant β -alanino karbohidrazidą **11** su 2,5-heksandionu rūgštinėje aplinkoje susidaro pirolo darinys **12**, o veikiant 4-brombenzaldehydu – hidrazono junginys **13**.

NAUJŲ SU 1,4-DIAZEPINONAIŠ KONDENSUOTŲJŲ *N*-HETEROCIKLINIŲ JUNGINIŲ SINTEZĖ

Melita Veikšaitė^{1,2*}, Karolina Dzedulionytė¹, Vít Moravek³, Asta Žukauskaitė³, Eglė Arbačiauskienė¹, Algirdas Šačkus^{1,2}

¹ Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva

² Sintetinės chemijos institutas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva

³ Cheminės biologijos fakultetas, Palackio universitetas, Olomoucas, Čekijos Respublika

*melita.veiksaite@ktu.lt

Kondensuotieji *N*-heterocikliniai junginiai aptinkami įvairių vaistinių [1], agrocheminių [2] bei funkcinių [3] medžiagų struktūroje. Su du azoto atomus turinčiais 1,4-diazepiniais kondensuotieji *N*-heterocikliniai junginiai pasižymi plačiu biologiniu aktyvumu, tokiu kaip antivirusiniu [4], priešvėžiniu [5] bei antimaliariniu [6].

Šiame darbe atlikta naujų su tetrahydro-1,4-diazepinonais kondensuotųjų *N*-heterociklinių junginių sintezė. Pirmiausia, iš komerciškai prieinamų 1*H*-pirazol-5(3)-karboksilatų ir epichlorhidrino susintetinti etil-1-(oksiran-2-ilmetil)-1*H*-pirazol-5-karboksilatai. Gauti *N*-alkilinti junginiai toliau veikiama amoniaku metanolio tirpale, reakcijos metu oksirano žiedas atsидaro, ir įvyksta ciklizacija. Gaunami tetrahydro-4*H*-pirazolo[1,5-*a*][1,4]diazepin-4-onai, kurie toliau veikti *N*-chlor-, *N*-brom ir *N*-jodsukcinimidais, norint gauti halogenintus pirazolo[1,5-*a*][1,4]diazepinonus.

Siekiant praplėsti tyrimą, analogiška dviejų stadijų sintezės metodika pritaikyta tetrahydro-1*H*-[1,4]diazepino[1,2-*a*]indol-1-onų sintezei iš indol-2-karboksilatų. Gautas 4-hidroksi-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-[1,4]diazepino[1,2-*a*]indol-1-onas papildomai alkilintas metiliodidu. Nustatyta, kad pirmiausia vyksta junginio *N*-alkilinimas, o tik po to *O*-alkilinimas.

Naujų junginių struktūra patvirtinta atlikus ¹H, ¹³C, ¹⁵N-BMR, IR spektroskopijos ir MS spektrometrijos tyrimus.

Literatūros sąrašas

1. R. D. Taylor, et al. // Journal of Medicinal Chemistry, 2014, **57**, 14, 5845-5859.
2. X.-H. Liu, et al. // Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, **68**, 28, 7324-7332.
3. M. Mindt, et al. // Microbial Cell Factories, 2022, **21**, 1, 45.
4. A. Jiménez-Somarribas, et al. // Journal of Medicinal Chemistry, 2017, **60**, 6, 2305-2325.
5. B. Insuasty, et al. // European Journal of Medicinal Chemistry, 2008, **43**, 9, 1955-1962.
6. B. Insuasty, et al. // European Journal of Medicinal Chemistry, 2015, **93**, 401-413.

OPTIMALIAUSIOS KALIO FOSFATO GAVIMO SĄLYGOS

Diana Masiulytė^{*}, Kristina Jančaitienė

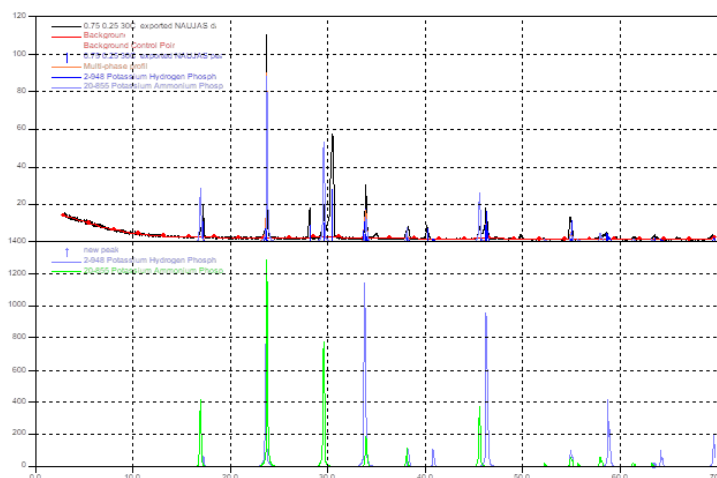
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra, Kauno Technologijos Universitetas
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
el. paštas: diana.masiulyte@ktu.edu

Kalio fosfatai – tai ortofosforo rūgšties kalio druskos – kalio fosfatas K_3PO_4 , kalio hidrofosfatas K_2HPO_4 , kalio dihidrofosfatas KH_2PO_4 [1].

Kalio dihidrofosfatas (KH_2PO_4) – kristalinė medžiaga, kurios molekulinė masė 136,09 g. KH_2PO_4 gerai tirpsta vandenyje: 25 °C temperatūroje ištirpsta 20,04 %. Kaitinant kalio dihidrofosfatą temperatūroje, aukštesnėje kaip 240 °C, vyksta kitimai kietojoje fazėje ir iš ortofosfatų susidaro polifosfatai. Kalio dihidrofosfatas naudojamas ne tik kaip mineralinės trąšos arba sudėtinių trąšų komponentas, bet ir maisto pramonėje, plovimo priemonėms gaminti, naftos produktams valyti, vandeniui minkštinti. Tinkamos kokybės kalio dihidrofosfato kristalai taip pat yra naudojami lazeriams gaminti [2, 3].

Darbo tikslas – parinkti optimalias sąlygas kalio fosfato sintezės vykdymui.

Norint gauti kalio dihidrofosfatą, šiame darbe tirta kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato sąveika vandeniniuose tirpaluose, esant 30 ir 40 °C temperatūrai. Kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato konversijos reakcija tirta nustatant skystosios ir kietosios fazės pusiausvyrą, kai pradinių medžiagų molinis santykis lygus: 0,9:0,1; 0,8:0,2; bei 0,75:0,25. Gautos kietosios fazės komponentai identifikuoti instrumentinės analizės RSDA metodu (1 pav.).



1 pav. Produkto, gauto vykdant KCl ir $NH_4H_2PO_4$ sintezę (molinis santykis atitinkamas – 0,75:0,25) RSDA kreivės

Nustatyta, kad daugiausiai kalio dihidrofosfato kietojoje fazėje susidarė, esant 30 °C temperatūrai, kai kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato molinis santykis lygus 0,75:0,25.

Literatūros sąrašas

1. Fertilizer Manual, United National Industrial development organization. Norwell, MA: Kluwer Academic. 1998. P. 263.
2. YU. Velikhov, I.M. Pritula, V.I. Salo, M.I. Kolybaeva // UV Absorption in Solutions and Crystals of Potassium Dihydrogen Phosphate. Inorganic Materials. 2000, 36(7), 734–738.
3. A. J. Jegatheesan, J. Murugan, B. Neelakantaprasad, G. Rajarajan // FTIR, XRD, SEM, TGA Investigations of Ammonium Dihydrogen Phosphate (ADP) Single Crystal. International Journal of Computer Applications [interaktyvus]. Elsevier, 2012, vol. 53(4), 15–20 [žiūrėta 2023-04-17].

ORGANINIŲ KATIJONŲ SINTEZĖ IR PANAUDOJIMAS PEROVSKITŲ SAULĖS ELEMENTAMS

Justina Mikučiūnaitė^{1*}, Kasparas Rakštys¹

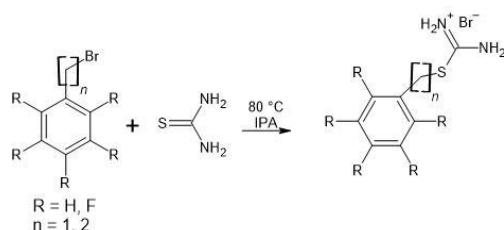
¹Organinės chemijos katedra, Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva

*justina.mikuciunaite@ktu.edu

Darbo tikslas – aromatinių izotiuronio katijonų, pritaikomų perovskitinių saulės elementų pasyvavimui, sintezė.

Perovskitiniai saulės elementai (PSE) yra sparčiai tobulėjanti alternatyva silicio saulės elementams. Dėl pigių žaliavų ir paprastesnio gamybos metodo nei silicio saulės elementai, PSE būtų galima plačiai pritaikyti tiek pramonėje, tiek buitiniams reikmėms. 2021 metais perovskitiniai saulės elementai laboratorinėmis sąlygomis pasiekė beveik 30 % fotonų konversijos efektyvumą [1]. Pagrindinis perovskitų trūkumas – prastas stabilumas veikiant drėgmei ir šilumai, todėl šiai dienai perovskitinių saulės elementų veikimo laikas kol kas trumpesnis nei silicio elementų [2]. Siekiant padidinti perovskitų atsparumą aplinkos veiksniams ir padidinti jų ilgaamžiškumą, naudojami perovskitų pasyvuojantys junginiai – organinės druskos [3]. Pasyvuojančios medžiagos apsaugo perovskitinį sluoksnį nuo aplinkos veiksnių – taip prailginamas saulės elemento veikimo laikas bei pagerinamas fotonų konversijos našumas.

Siekiant rasti tinkamiausias perovskitų pasyvavimui medžiagas, buvo pasirinkta sintetinti literatūroje neaprašytus aromatinius izotiuronio katijonus (1 pav.).



15 pav. Aromatinių izotiuronio katijonų sintezės eiga

Pagal šį sintezės metodą gauti katijonai panaudoti formuojant modelinius perovskitinius saulės elementus, kurių stabilumo ir fotonų konversijos efektyvumo savybės yra tiriamos.

Literatūros sąrašas

1. Al-Ashouri, A., et al. // Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction. *Science*, 2020, **370**, 6522, 1300-1309.
2. Zhao, Y., et al. // A bilayer conducting polymer structure for planar perovskite solar cells with over 1,400 hours operational stability at elevated temperatures. *Nat Energy*, 2022, **7**, 144–152.
3. Liu, C., et al. // Tuning structural isomers of phenylenediammonium to afford efficient and stable perovskite solar cells and modules. *Nat Commun*, 2021, **12**, 6394.

II etapas. Hidrodinaminės kavitacijos stendo efektyvumo nustatymas. Šiame etape buvo panaudotas hidrodinaminės kavitacijos reaktorius (1 pav.) kurio pagrindinės sudedamos dalys yra išcentrinis siurblys, sukurinis kavimatorius, manometras esantis už kavimatoriaus, kavitacijos proceso apžiūros stiklas, talpa, elektros dėžė, barometras prieš kavimatorių.

Įrenginys buvo užpildytas distiliuotu vandeniu (talpa 15 L). Tyrimai buvo atlikti skirtingais slėgių perkritimais – 3, 4 ir 5 bar, šie slėgio perkritimai buvo pasirinkti pagal įrangos techninius parametrus (Uebe et al., 2021). Kavitacijos reaktorius vandens siurblio pagalba sukelia slėgį ir debitą į sukurinį kavimatorių ir atsiradus tam tikram slėgio perkryčiui susidaro kavitacijos reiškiny. Ko pasėkoje yra generuojami OH (hidroksilo radikalai) kurie yra labai reaktyvios cheminės medžiagos.

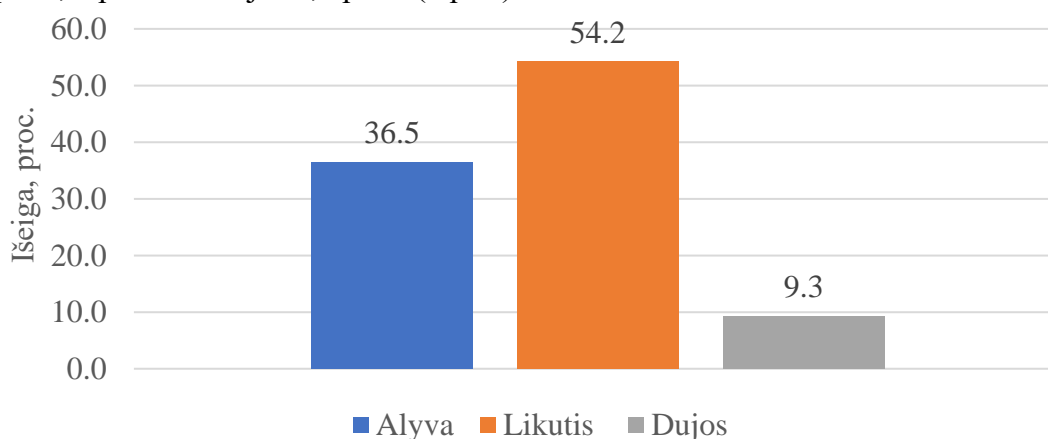
III etapas. Hidrodinaminės kavitacijos nusierinimas. Šiame etape buvo naudojama panaudotų padangų pirolizės alyva ir distiliuotas vanduo. Vanduo kartu su pirolizės alyva buvo sumaišomas 30:1 tūriniu santykiu. Į vandens ir pirolizės alyvos mišinį buvo pridėta papildomų priedų (CH_3COOH (acto rūgštis), NaCO_3 (natrio karbonatas - soda), Fe_2SO_4 (geležies (III) sulfatas)), kurie didina nusierinimo efektyvumą. Šie priedai buvo pasirinkti dėl žemos kainos, mažo poveikio aplinkai ir lengvo prieinamumo rinkoje. Priedai buvo dedami 1:1, 1:2 ir 1:4 moliniais santykiais tarp sieros esančios pirolizės alyvoje ir priedo molinės koncentracijos. Procesas vyko esant 5 bar slėgio perkritimui ir 25–30 °C temperatūrai. Temperatūra buvo palaikoma naudojant aušinimo sistemą, kurią sudarė siurblys, vandens talpa ir varinis spiralės formos vamzdelis, skirtas šilumos mainams (šaldymui). Procesas truko 60 min, kas 20 min buvo imamas mėginys nesustabdant proceso. Baigus vykdyti hidrodinaminės kavitacijos nusierinimą, pirolizės alyva buvo atskirta nuo vandens naudojant centrifugavimą 30 min prie 4000 aps. min^{-1} , tam jog būtų perskirta homogeninė pirolizės alyvos ir vandens emulsija.

IV. Nusierintos pirolizės alyvos kiekybiniai ir kokybiniai tyrimai bei nusierinimo efektyvumo nustatymas. Sieros kiekis buvo nustatytas naudojantis: ASTM D4294 standartu. Mėginių sieros koncentracijos buvo nustatytos naudojant rentgeno fluorascencinį elementų analizatorių.

Taip pat buvo sieros junginių kokybinis vertinimas prieš ir po hidrodinaminės kavitacijos nusierinimo (atlikti chromatografiniai tyrimai naudojant pirolizės alyvą kaip kontrolę ir didžiausią nusierinimo efektyvumą pasiekusią pirolizės alyvą po nusierinimo proceso).

Rezultatai ir jų aptarimas

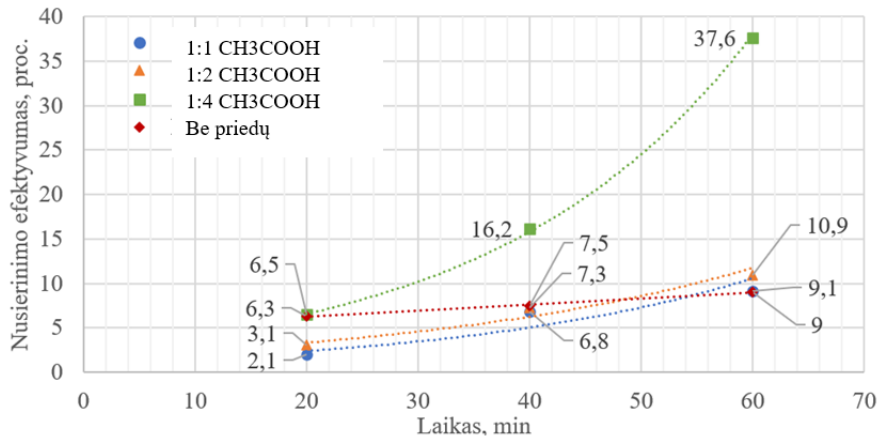
Pirolizė procesui buvo naudota smulkintos panaudotos padangos. Pirmas lašas iškrito 5 min. Pasibaigus pirolizė procesui gavome jog pirolizės alyva sudaro 36,5 proc., anglinis likutis 54,2 proc., o pirolizės dujos 9,3 proc. (2 pav.).



2 pav. Panaudotų padangų pirolizės produktų išėiga

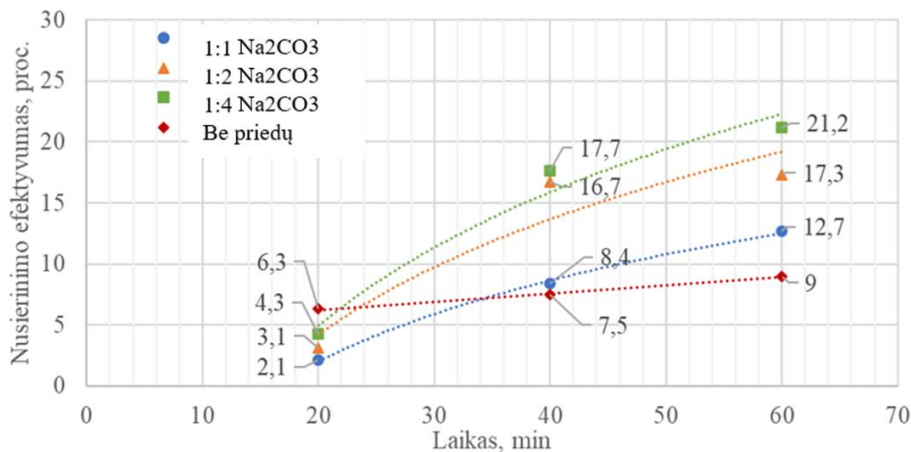
Pirolizės alyvos nusierinimo rezultatai panaudojus priedus

Nusierinimo procese, naudojant CH_3COOH kaip priedą, matome, kad didžiausias nusierinimo efektyvumas - 37,6 proc. - pasiekiamas per 60 minučių, kai CH_3COOH ir siera sudaro 1:4 molinį santykį (3 pav.).



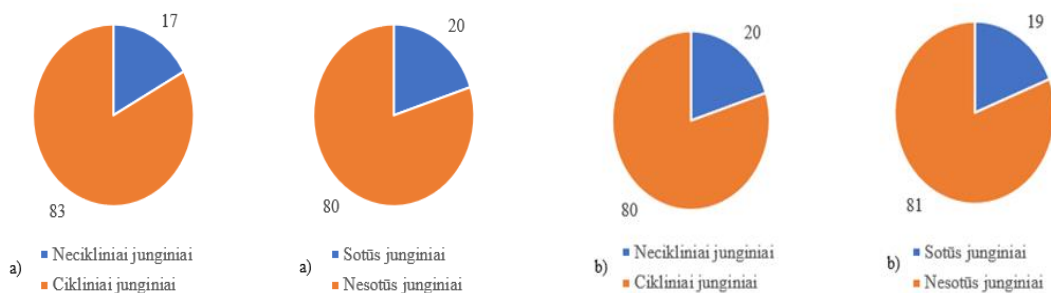
3 pav. Hidrodinaminės kavitacijos nusierinimo efektyvumas naudojant koncentruotą CH_3COOH kaip priedą esant 1:1, 2:1, 4:1 santykiams su siera.

Atlikus nusierinimo procesą su Na_2CO_3 kaip priedu, matome, kad didžiausias nusierinimo efektyvumas - 21,2 proc. - pasiekiamas per 60 minučių, kai Na_2CO_3 ir siera sudaro 1:4 molinį santykį (4 pav.).



4 pav. Hidrodinaminės kavitacijos nusierinimo efektyvumas naudojant Na_2CO_3 kaip priedą esant 1:1, 2:1, 4:1 santykiams su siera.

Pirolizės alyvų dujų chromatografijos tyrimų rezultatų analizė



5 pav. Sočių ir nesočių, ciklinių ir neciklinių junginių kiekis proc. a) panaudotų padangų pirolizės alyva b) nusierinta pirolizės alyva naudojant CH_3COOH kaip priedą esant 4:1 moliniam santykiui su siera.

Remiantis gautais rezultatais, nustatyta, kad 80 proc. junginių pirolizės alyvoje yra nesotūs, o nusierintoje pirolizės alyvoje - 81 proc. visų aptiktų junginių yra nesotūs. Be to, nusierintoje pirolizės alyvoje 80 proc. junginių yra cikliniai, kas yra 3 proc. mažiau nei nenusierintoje pirolizės alyvoje. Iš šių rezultatų galime daryti išvadą, kad hidrodinaminės kavitacijos nusierinimo procesas turi nedidelę įtaką sočių ir nesočių, bei ciklinių ir neciklinių junginių transformacijai (5 pav.).

1 lentelė. Panaudotų padangų pirolizės alyvos ir nusierintos panaudotų padangų pirolizės alyvos, kai buvo naudojama CH₃COOH kaip priedas moliniu santykiu 4:1 su siera, junginių kiekis, pagal C atomų skaičių.

C atomų skaičius molekulėje	Panaudotų padangų pirolizės alyva		Nusierintos panaudotų padangų pirolizės alyva, kai buvo naudojama CH ₃ COOH kaip priedas moliniu santykiu 4:1 su siera	
	Junginių skaičius	Junginių kiekis, proc.	Junginių skaičius	Junginių kiekis, proc.
7	1	2,99	1	2,08
9	-	-	2	3,38
10	5	29,17	4	23,62
11	8	13,88	6	7,11
12	12	17,24	10	16,85
13	10	11,12	12	11,14
14	8	6,09	11	11,39
15	9	3,46	8	4,43
16	4	2,10	4	3,11
17	3	2,65	3	3,08
18	6	6,43	2	3,08
19	-	-	1	2,06
20	1	2,37	1	1,53
21	1	1,56	3	5,29
22	1	0,64	1	0,61
36	-	-	1	1,23
54	1	0,29	-	-

Didžiąją dalį padangų pirolizės alyvoje sudaro 10C atomų skaičių turintys junginiai, o tai yra 29,17 proc., tuo tarpu nusierintoje panaudotų padangų pirolizės alyvoje taip pat dominuoja 10C atomų skaičių turintys junginiai, bet kiekis yra mažesnis 5,55 proc. punkto. Panaudotų padangų pirolizės alyvoje buvo aptiktas junginys turintis 54C atomų grandinę (1 junginys), o didžiausia grandinę nusierintoje panaudotų padangų pirolizės alyvoje sudarė 36C molekulė (1 junginys).

Remiantis literatūroje pateiktais ir gautais eksperimentiniais panaudotų padangų pirolizės alyvos duomenimis, galima teigti, kad daugiausiai skirtingų junginių buvo rasta dyzelino frakcijoje, tačiau jei vertintume pagal procentinę išraišką, didžiausią dalį sudaro benzino frakcijai priklausantys junginiai.

Panaudotų padangų pirolizės alyvoje buvo aptikta 25 junginiai, turintys 10–12C anglies atomų grandinėse, sudarantys 60,29 proc. viso junginių kiekio. Po nusierinimo šių junginių skaičius sumažėjo iki 20, sudarant 47,58 proc. viso junginių kiekio. Dyzelino frakcijose, kuriuose anglies atomų grandinės sudarytos iš 13–20C atomų junginių, padangų pirolizės alyvoje buvo aptikti 41 junginiai, kas yra 1 junginys ir 5,6 proc. mažiau nei nusierintoje padangų

pirolizės alyvoje. Nusierintos padangų pirolizės alyvos dyzelino frakciją sudarė 42 junginiai, sudarantys 39,82 proc. viso junginių kiekio (1 lentelė.).

2 lentelė. Panaudotų padangų pirolizės alyvos ir nusierintos panaudotų padangų pirolizės alyvos, kai buvo naudojama CH₃COOH kaip priedas moliniu santykiu 4:1 su siera, junginių kiekis, pagal C atomų skaičių

Siera turintys junginiai	Panaudotų padangų pirolizės alyva	Nusierintos panaudotų padangų pirolizės alyva, kai buvo naudojama CH ₃ COOH kaip priedas moliniu santykiu 4:1 su siera
	Junginių kiekis, proc.	
Benzotiazolas	2,99	2,08
Pentametilbenzenosulfonamidas	0,38	0,55
Sieros rūgšties cikloheksilmetil tetradecil esteris	0,65	0,25
Metanosulfoninė rūgštis	0,35	-
2-Acetil-3,7-dimetilbenzo(b)tiofenas	0,44	1,80
Sieros rūgšties cikloheksilmetil pentadecil esteris	0,45	0,45
Sieros rūgšties cikloheksilmetil heptil esteris	-	0,61

Padangų pirolizės alyvoje buvo aptikti 6 sieros turintys junginiai, o po nusierinimo proceso šių junginių skaičius išliko toks pats - 6. Tačiau vienas iš jų (sieros rūgšties cikloheksilmetil heptil esteris) nebuvo nustatytas panaudotų padangų pirolizės alyvoje. Duomenys rodo, kad sumažėjo benzotiazolo kiekis nuo 2,99 iki 2,08 proc., taip pat sieros rūgšties cikloheksilmetil tetradecil esterio kiekis sumažėjo nuo 0,65 iki 0,25 proc. Kita vertus, kitų sieros turinčių junginių procentinė dalis padidėjo (2 lentelė)..

Išvados

- Įvertinus nusierinimo eksperimentų rezultatus naudojant skirtingus priedus buvo nustatyta, kad naudojant Na₂CO₃ nusierinimo efektyvumas hidrodinaminės kavitacijos metu padidėjo iki 2,35 karto, o naudojant CH₃COOH kaip priedą iki 4,17 karto palyginus su nusierinimu be priedų.
- Remiantis tyrimo rezultatais, sieros kiekio ir priedo molinio santykio didinimas teigiamai paveikė panaudotų padangų pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumą naudojant hidrodinaminę kavitaciją. Esant sieros:CH₃COOH 1:4 moliniam santykiui buvo pasiektas didžiausias nusierinimo efektyvumas – 37,6 proc., o tai yra 3,45 karto daugiau nei 1:2 ir 4,13 karto daugiau nei 1:1 molinio santykio. Naudojant Na₂CO₃ priedą didžiausias nusierinimo efektyvumas buvo pasiektas esant 1:4 moliniam santykiui – 21,2 proc., tai yra 3,9 ir 8,5 proc. punkto daugiau nei kai tyrimams buvo naudoti 1:2 ir 1:1 molinis santykiai.
- Chromatografiniai tyrimai parodė jog pirolizės alyvos nusierinimo procesas daro įtaką pirolizės alyvos cheminei sudėčiai. Panaudotų padangų pirolizės alyvoje dominuoja cikliniai ir nesotūs junginiai. Nusierintoje panaudotų padangų pirolizės alyvoje buvo nustatyta 20 junginių priklausančių benzininei frakcijai, o tai yra 5 junginiais ir 12,78 proc. mažiau nei panaudotų padangų pirolizės alyvoje, kai dyzelino frakcijos junginių skaičius po nusierinimo proceso išaugo 1 junginiu ir 5,6 proc.

Literatūros sąrašas

- Uebe, J.; Kryževičius, Ž.; Januteniene, J.; Žukauskaite, A.; Bertašius, E.; Rapolavičius, R.; Jankunas, V.; Senulis, A. 2021 Desulfurizing of Pyrolysis Oil of Used Tires Using a 3D-Printed Vortex Diode and Modeling of Process. J. Mar. Sci. Eng. 2021, 9, 876.

PLONŲ La:BaSnO₃ SLUOKSNIŲ SAVYBĖS ŠIUOLAIKIŠKAM PRITAIKYMUI OPTOELEKTRONIKOJE

Miglė Stančiauskaitė^{1*}, Virgaudas Kubilius¹, Tomas Murauskas¹, Valentina Plaušinitienė¹

¹ Neorganinės Chemijos katedra, Vilniaus Universitetas, Vilnius, Lietuva

**migle.stanciauskaite@chgf.stud.vu.lt*

Darbo tikslas – ištirti nestechiometrijos ir PI-MOCVD metu naudojamo deguonies srauto įtaką plonų lantanu legiruotų BaSnO₃ sluoksnių morfologijai ir elektrinėms savybėms.

Pastarąjį dešimtmetį lantanu legiruotas bario stanatas La:BaSnO₃ yra patraukęs ne vieno mokslininko dėmesį, kadangi ši perovskitinė medžiaga gali potencialiai būti naudojama kaip šviesai pralaidus ir elektrai laidus komponentas plonasluoksnėse sistemose (*angl. TCO – transparent conductive oxide*). Iki šiol aukščiausias užfiksuotas krūvininkų judris kambario temperatūroje siekia 320 cm²V⁻¹s⁻¹[1]. Šias savybes lemia didelis LBSO draustinės energijos juostos plotis ir aukštas krūvininkų judris, kuris striptariai priklauso nuo įvedamų krūvininkų koncentracijos ir sluoksnio morfologijos. Kadangi iki šiol monokristalų elektrinės savybės yra kur kas pranašesnės nei plonų sluoksnių, svarbu išsiaiškinti, kaip geriausia optimizuoti sluoksnių morfologiją, norint išvengti jiems būdingų dislokacijų bei kitų struktūrinių defektų.

Kadangi nestechiometrija daro tiesioginę įtaką sluoksnio morfologijai, svarbu nustatyti optimalią sudėtį, kuriai esant elektrinis krūvininkų judris ir pralaidumas šviesai UV ir IR srityse yra didžiausi. Dėl to šiame darbe ipurškiamojo metalorganinio cheminio garų nusodinimo (PI-MOCVD – *pulse-injected metalorganic chemical vapor deposition*) metodu buvo susintetinti įvairių Sn/Ba santykių sluoksniai. Keičiant deguonies srauto greitį siekta išsiaiškinti deguonies dalinio slėgio sintezės metu įtaką sluoksnių morfologijai bei elektrinėms savybėms.

Nusodintų plonų sluoksnių savybės tirtos naudojant Rentgeno spindulių difrakcinę analizę, elementinę sudėtis – skenuojančia elektronine mikroskopija. Lantanu įvedamų krūvininkų koncentracija ir judris sluoksnyje nustatyti pasitelkiant Holo matavimus.

Literatūros sąrašas

1. William Shepherd et al., Accurate control of stoichiometry and doping in barium stannate perovskite oxide nanoparticles, *Chemical Communications* 55 (79) 11880-11883, (2019).

RANKINITO SINTEZĖ IŠ AUTOKLAVINIO AKYTOJO BETONO ATLIEKOS

Neda Aliukonytė¹, Raimundas Šiaučiūnas¹, Zenonas Valančius¹

¹ Silikatų technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
neda.aliukonyte@ktu.edu

Įvadas

Rankinitas yra mažai kalkių turintis bevandenis kalcio silikatas ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ arba C_3S_2). Tai labai retas gamtinis mineralas, kurio pagrindinis šaltinis yra tarpai natūraliose uolienose. Pagal savo cheminę sudėtį jis giminingas kilchoanitui [1]. Šis mineralas tyrinėtas mažai, tačiau pastarąjį dešimtmetį susidomėjimas juo, kaip ir kitomis mažai CaO turinčiomis kalcio silikatinėmis fazėmis, tokiomis, kaip dikalcio silikatas (C_2S), ir volastonitas (CS), visame pasaulyje labai išaugo, nes buvo nustatyta, kad jie kietėja CO_2 aplinkoje ir gali būti sėkmingai naudojami šių dujų emisijai mažinti. Be to, juos galima sintetinti maždaug $200\text{ }^\circ\text{C}$ žemesnėje temperatūroje, nei įprastinį portlandcementį ($1460\text{ }^\circ\text{C}$) [2]. Nors gali būti naudojamos įprastinės cemento gamybos žaliavos, tačiau intensyviai ieškoma alternatyvų – naudojami užtvankų dumbblas, aukštakrosnių šlakas, lakūs pelenai bei rusinovito gamybos procese susidarantis tarpinis produktas, kuriame vyrauja rankinitas.

Merabtene ir kt. [3] susintetino geopolimerinius rišiklius kaip alternatyvą įprastam cementui. Naudoti natūralus kaolinas ir užtvankų dumbblas, kuris po degimo $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje bei reakcijos su 8M šarminiu KOH tirpalu, išdžiovintas $40\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Jis susideda iš kvarco, kalcito ir ilito, kurie degimo metu sureaguoja ir susidaro anortitas, gelenitas bei rankinitas.

Rankinitas taip pat buvo susintetintas iš aukštakrosnių šlako, kuris yra naudojamas gaminant rišamąsias medžiagas dviem būdais: kaip žaliavos komponentas gaminant portlandcemenčio klinkerį ir maišant su cementiniu klinkeriu, norint gauti šlakinį cementą. Aukštakrosnių šlakų panaudojimą lemia hidraulinis jo mineralų aktyvumas. Aukštakrosnių šlake yra trys $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2$ sistemos mineralų: rankinito ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$), bredigito ($\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$) ir pseudovolastonito ($\alpha\text{-}\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$). Rankinitas yra hidrauliškai neaktyvi medžiaga, bredigitas bei pseudovolastonitas pasižymi hidraulinėmis savybėmis ir vandenyje kietėja [4, 5].

Darbo tikslas – ištirti galimybę susintetinti rankinitą iš *UAB Aliteka* akytojo autoklavinio betono atliekos ir *Juodžių telkinio* (Vilniaus raj., Lietuva) kreidos mergelio.

Žaliavos ir tyrimų metodika

Darbe naudotos šios žaliavos: *UAB Aliteka* akytojo autoklavinio betono atlieka ir *Juodžių telkinio* (Vilniaus raj., Lietuva) kreidos mergelis.

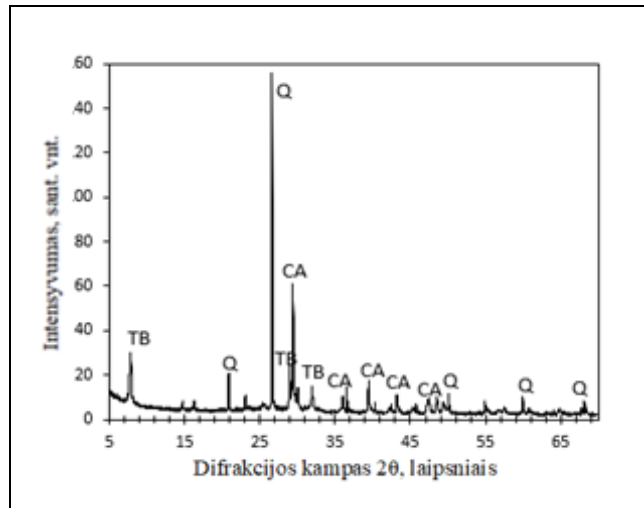
Tiriamosios žaliavos džiovinyje „Kambič S-25C“ (Slovėnija) išdžiovintos $100 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje per 24 val. iki pastovios masės, jei reikia, žiauniniu trupintuvu „Fritsch“ 01.5030 (Vokietija) sutrupintos iki ne didesnių kaip 3 mm grūdelių ir sumaltos planetariniu-vibraciniu diskiniu malūnu „Fritsch Pulverisette 9“ (Vokietija) 800 aps./min greičiu. Visos žaliavos persijotos per sietą su $80\text{ }\mu\text{m}$ dydžio akelėmis.

1 lentelė. Žaliavų oksidinė sudėtis, masės %

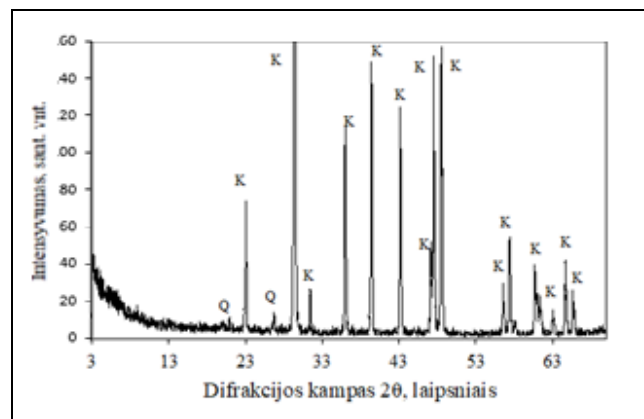
Žaliava	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Kiti	K.n.
AAB atlieka	41,3	33,8	2,86	0,94	0,27	1,14	1,49	3,76	0,47	13,96
Kreidos mergelis	3,72	51,87	0,87	0,12	–	0,29	0,42	0,10	0,62	41,99

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (1 pav.) rodo, kad AAB atliekose lieka nesureagavusio kvarco ir kalcito. Dalis karbonatų buvo įmaišyta su žaliavomis, o dalis susidarė atliekas sandėliuojant, nes jose visuomet yra pusiau kristalinių C-S-H (I) tipo kalcio

hidrosilikatų, kurie nėra atsparūs CO₂ poveikiui. Mūsų tyrimams tai neigiamos įtakos neturės, nes rišamoji medžiaga bus degama aukštesnėje kaip 1000 °C temperatūroje ir kalcitas suskils į CO₂ ir rankinito sintezei reikalingą CaO. Taip pat matome, kad AAB atliekose susidarė pakankamai daug 1.13 nm tobermorito (PDF Nr. 04-011-0271; $d = 1.133; 0.548; 0.308; 0.298; 0.282; 0.184$ nm). Šis junginys didžiąja dalimi nulemia autoklavinio akytojo betono stiprumo ir kitas eksploatacines savybes. Kaitinamas 820–850 °C temperatūroje jis pereina į vienbazį kalcio silikatą – volastonitą, o aukštesnėje temperatūroje, prijungdamas papildomą CaO kiekį, gali sudaryti ir didesnio baziškumo junginius.

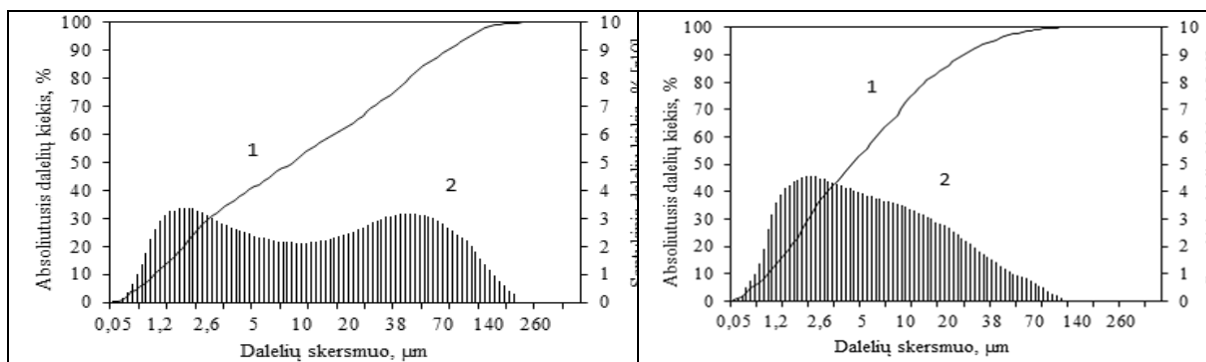


1 pav. Autoklavinio akytojo betono atliekų RSDA kreivė. Čia: CA – kalcitas, TB – tobermoritas, Q – kvarcas



2 pav. Kreidos mergelio RSDA kreivė. Čia: K – kalcitas; Q – kvarcas

Remiantis AAB atliekos granulimetrinės analizės kreivėmis (3 pav.) nustatyta, kad tiriamojoje medžiagoje yra 10 % dalelių, kurių skersmuo yra iki 1,19 μm, 50 % – iki 9,29 μm ir 90 % – iki 79,07 μm, o vidutinis visų dalelių skersmuo – 27,01 μm. Savitasis paviršiaus plotas – 397 m²/kg. Dėmesį atkreipia tai, kad AAB atliekoje yra dvi vyraujančios dalelių frakcijos: ~1–10 μm ir ~20–70 μm. Manome, kad smulkesniąją daugiausia sudaro reakcijos produktai, o stambesniąją – nesureagavusio kvarco grūdėliai, nes jie yra labai kieti ir sunkiai malasi.



3 pav. Autoklavinio aktytojo betono atliekos granulimetrinė sudėtis. Čia: 1 – absoliutus dalelių kiekis; 2 – santykinis dalelių kiekis

4 pav. Kreidos mergelio granulimetrinė sudėtis. Čia: 1 – integralinė kreivė, 2 – diferencinė kreivė

Kreidos mergelis yra sintezei atlikti reikalingo kalcio oksido (CaO) šaltinis. Žaliava džiovinta 24 val. 100 ± 1 °C temperatūroje ir sumalta iki savitojo paviršiaus ploto $S_{sav.} = 970$ m²/kg; kaitmenys – 41,99 %. Cheminės sudėties duomenys pateikti 1 lentelėje. Matome, kad sintezei reikalingo CaO žaliavoje yra daugiausiai - 51,87 %, o priemaišų kiekiai neviršija 4 %, todėl galima teigti, kad Juodžių telkinio kreidos mergelis yra perspektyvi žaliava rankinito sintezei.

Kreidos mergelio rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (2 pav.) patvirtino cheminės analizės duomenis – žaliavoje vyrauja CaCO₃ ir yra nedidelis kvarco priemaišų kiekis.

Remiantis kreidos mergelio granulimetrinės analizės kreivėmis (4 pav.) nustatyta, kad tiriamojoje medžiagoje yra 10 % dalelių, kurių skersmuo yra iki 1,03 µm, 50 % – iki 4,50 µm ir 90 % – iki 27,05 µm, o vidutinis visų dalelių skersmuo – 10,29 µm. Savitasis paviršiaus plotas – 490 m²/kg. Dėmesį atkreipia tai, kad ši žaliava yra praktiškai vienfrakcinė – vyrauja 2–20 µm dydžio dalelės.

Granulių paruošimas ir degimas

Sausi mišiniai buvo užmaišyti 20 % distiliuoto vandens, homogenizuoti ir rankomis suformuotos ~15 mm skersmens granulės, kurios 100 ± 1 °C temperatūroje džiovkloje „Kambič S-25C“ (Slovėnija) išdžiovintos iki pastovios masės. Jos buvo saugomos sandariuose plastikiniuose induose ir degamos oro aplinkoje 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C ir 1250 °C temperatūroje krosnyje „Nabertherm LHT 08/16“ (Vokietija), izoterminio išlaikymo trukmė – 45 min. Išdegtos granulės agato grūstuvėje buvo susmulkintos iki ~3 mm dydžio grūdelių, kurie 950 aps./min greičiu per 6 min. sumalti planetariniu-vibraciniu diskiniu malūnu „Fritsch Pulverisette 9“ (Vokietija). Ruošiant instrumentinei analizei, milteliai persijoti per sietą su 80 µm dydžio akelemis.

Analizės metodai

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė RSDA atlikta difraktometru „Bruker AXS D8 Advance“ (Bruker AXS GmbH, Karlsrūhė, Vokietija). Naudota: spinduliuotė – CuK_α, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02 °, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, antodinė įtampa $U_a = 40$ kV, srovės stipris $I = 40$ mA. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas $2\theta = 0,01^\circ$. Difrakcinės kreivės užrašytos $2\theta = 2 \div 60^\circ$ intervale, skenavimo greitis 6° min^{-1} naudojant dvigubą $2\theta/\theta$ skenavimą.

Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė medžiagų elementinei sudėčiai nustatyti buvo atlikta spektrometru „Bruker X-ray S8 Tiger WD“ (Bruker AXS GmbH, Karlsrūhė, Vokietija). Naudota: Rh vamzdelis su energija iki 60 keV. Iš miltelių 20 MPa slėgiu supresuotos 38 mm skersmens tabletės buvo tiriamos helio aplinkoje ir gauti duomenys išanalizuoti naudojant „Spectra Plus Quant Express“ programinę įrangą. Elementinė sudėtis taip pat buvo perskaičiuota į oksidinę.

Vienalaikė terminė analizė atlikta „Linseis STA PT1600“ (Linseis Messgeraete GmbH, Selbas, Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK–TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 10 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas – tuščias Pt-10 wt% Rh tiglio, keraminiai bandinių laikikliai, atmosfera krosnyje – azotas. Matavimų tikslumas ± 3 °C.

Medžiagų granulimetrinės sudėtis nustatyta dalelių dydžio analizatoriumi „Cilas 1090 LD“ (Cilas, Orleanas, Prancūzija) sausuoju būdu, intervale 0,01–500 μm. Dispersinė fazė – suslėgtas oras (2,5 bar), kietųjų dalelių pasiskirstymas oro sraute – 12–15 %, matavimo trukmė –15 s. Iš gautų duomenų taip pat buvo apskaičiuotas medžiagų savitojo paviršiaus plotas.

Miltelių savitojo paviršiaus ploto nustatymas buvo atliktas Bleino metodu naudojant elektroninį oro pralaidumo aparatą „CE091“ (Toni Technik Baustoff GmbH, Berlynas, Vokietija).

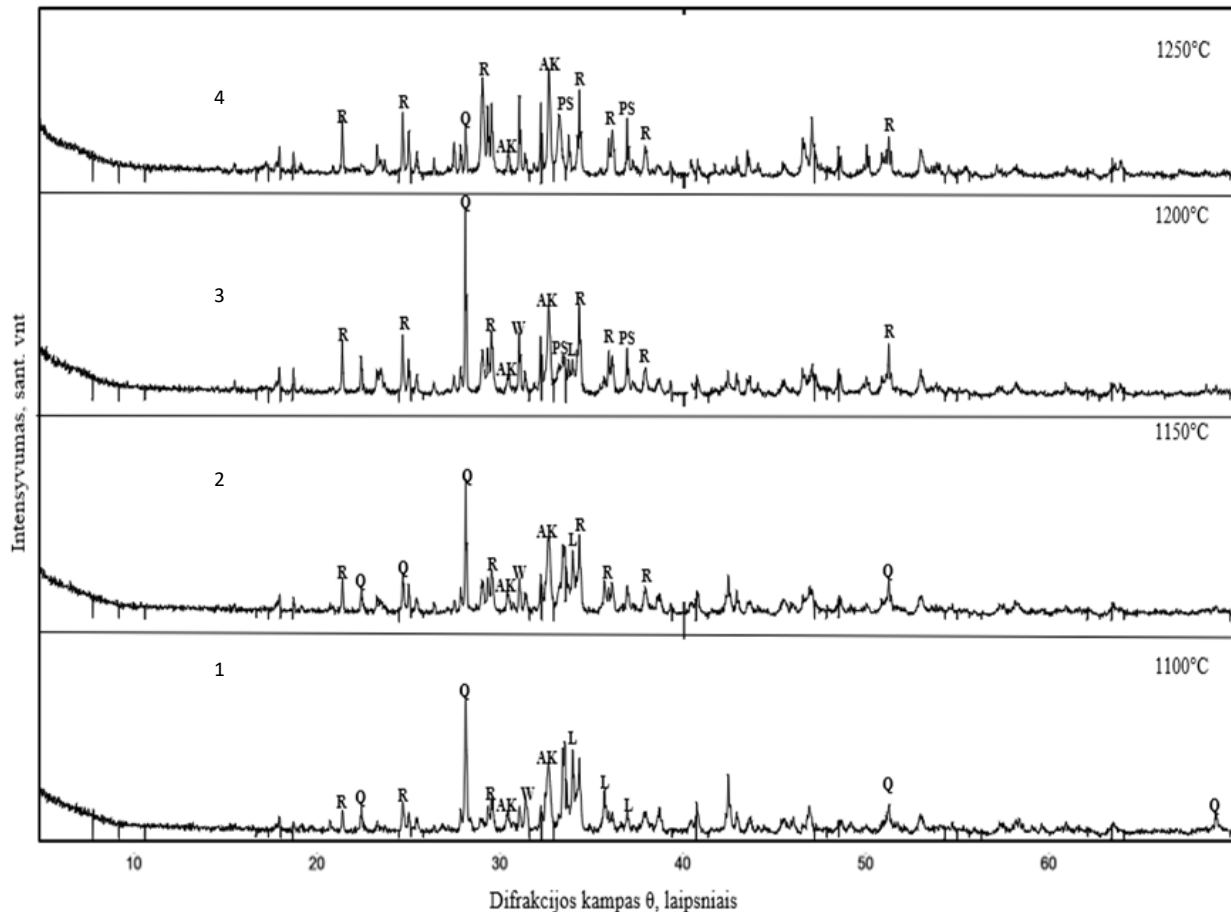
Rezultatai ir jų aptarimas

Paruošti mišiniai degti 1100, 1150, 1200 ir 1250 °C temperatūroje, izoterminio išlaikymo trukmė – 45 min. Visuose mišiniuose juos sudarančių komponentų kiekiai (masės %) parinkti taip, kad jų molinis santykis CaO/SiO₂ būtų lygus 1,5, t.y. atitiktų rankinito stecheometriją. Gauti produktai išanalizuoti RSDA metodu, kad būtų nustatyta jų mineralinė sudėtis, o tuo pačiu ir tinkamumas CO₂ aplinkoje kietėjančiai rišamajai medžiagai gaminti.

1100 °C temperatūroje jau pradeda susidaryti tikslinis junginys, rankinitas Ca₃(Si₂O₇) (PDF Nr. 04-015-0709, atstumas tarp plokštumų $d = 6,860; 6,410; 5,777$ nm), kurio molinė sudėtis CaO/SiO₂ = 1,5 atitinka pradinio mišinio sudėtį. Tačiau smailių intensyvumas RSDA kreivėje (5 pav., 1 kreivė) yra mažas. Kartu susidaro vienbазis ir dvibазis kalcio silikatai, t.y. volastonitas CaSiO₃ (PDF Nr. 04-010-2581, $d = 7,672; 7,033; 6,608$ nm) ir larnitas Ca₂SiO₄ (PDF Nr. 01-077-0409, $d = 5,466; 4,900; 4,646$ nm). Žaliavose esantis MgO (1,14 % AAB atliekoje, 1 lentelė ir 0,29 % kreidos mergelyje, 1 lentelė) ir Al₂O₃ (2,86 % ir 0,87 %, atitinkamai) yra sujungiamas į akermanitą (Ca₂Mg_{0.75}Al_{0.5}Si_{1.75}O₇, PDF Nr. 04-014-4687, $d = 5,510; 5,023; 4,222$ nm). Apie tai, kad naujų junginių susidarymo reakcijos dar nėra pasibaigę, liudija likęs didelis nesureagavusio kvarco (PDF Nr. 00-005-0490, $d = 4,260; 3,343; 2,458$ nm) kiekis.

Padidinus sintezės temperatūrą iki 1150 °C, žymesnių pokyčių nepastebėta, identifikuojami tie patys junginiai (5 pav., 2 kreivė). Padėtis ženkliai pasikeičia bandinius išdegus 1200 °C temperatūroje (5 pav., 3 kreivė). Gerokai padidėja rankinito ir volastonito kreivių intensyvumas, o larnito atvirkščiai – sumažėja. Jam prijungiant papildomą SiO₂ kiekį, pradeda susidaryti aukšta-temperatūrinė vienbazio kalcio silikato atmaina – pseudovolastonitas (CaSiO₃,: PDF Nr. 04-012-1764, $d = 5,826; 5,514; 5,514$ nm). Paminėti procesai dar labiau suintensyvėja degimo temperatūrą padidinus iki 1250 °C – nuosekliai auga rankinito, pseudovolastonito bei akermanito smailių intensyvumas, o kvarco lieka tik pėdsakai (5 pav., 4 kreivė). Dar daugiau didinti sintezės temperatūrą yra pavojinga, nes dėl vykstančių skystafazio sukepimo reakcijų bandiniai pradeda prilipti prie tiglio.

Taigi, kreidos mergelio ir dujų silikato mišinyje susidaro tikslinis junginys, rankinitas, tačiau jis, nors ir vyrauja, bet nėra vienintelis, o egzistuoja kartu su vienbaziais kalcio silikatais ir akermanitu. Apibendrinant galima pasakyti, kreidos mergelio–AAB atliekos mišinys tinka CO₂ aplinkoje kietėjančiai rišamajai medžiagai gaminti.



5 pav. Kreidos mergelio ir AAB atliekos mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys: R – rankinitas, W – volastonitas, AK – akermanitas, Q – kvarcas, PS – pseudovolastonitas, L – larnitas

Išvados

1. Kreidos mergelio ir dujų silikato mišinį degant 1100–1250 °C temperatūroje susidaro tikslinis junginys, rankinitas, tačiau jis, nors ir vyrauja, bet nėra vienintelis, o egzistuoja kartu su vienbaziais kalcio silikatais ir akermanitu.
2. Įvertinus gautus tyrimo rezultatus, galima teigti, kad kreidos mergelio–AAB atliekos mišinys tinka CO₂ aplinkoje kietėjančiai rišamajai medžiagai gaminti.

Literatūros sąrašas

1. Kusachi, I., Henmi, C., Kawahara, A., Henmi, K. (1975). The structure of rankinite. *Mineralogical Journal*, 8(1), 38–47. doi:10.2465/minerj.8.38
2. Wang, K., Ren, L., & Yang, L. (2018). Excellent Carbonation Behavior of Rankinite Prepared by Calcining the C-S-H: Potential Recycling of Waste Concrete Powders for Prefabricated Building Products. *Materials*, 11(8), 1474. doi:10.3390/ma11081474
3. Merabtene, M., Kacimi, L., Clastres, P. (2019). Elaboration of geopolymers binders from poor kaolin and dam sludge waste. *Heliyon*, 5(6), e01938. doi:10.1016/j.heliyon.2019.e01938
4. Khobotova, E. B., Kalmykova, Y. S. (2012). Environmental and chemical grounds for the utilization of blast furnace slag in the production of binders. *Russian Journal of General Chemistry*, 82(13), 2180–2188. doi:10.1134/s1070363212130026
5. Ashok K Sahani, Amiya K Samanta, Dilip K Singhroy. An Experimental Study on Strength Development of Concrete with Optimum Blending of Fly Ash and Granulated Blast Furnace Slag. *International Journal of Applied Engineering Research* ISSN 0973-4562 Volume 13, Number 8 (2018) pp. 5700-5710

SYNTHESIS OF BIPHASIC MAGNESIUM WHITLOKITE AND CARBONATED HYDROXYAPATITE GRANULES

Greta Linkaitė^{1*}, Simona Bendžiūtė, Rūta Raišlienė, Aivaras Kareiva, Inga Grigoravičiūtė

¹ Faculty of Chemistry and Geosciences, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania

*Corresponding author, e-mail: greta.linkaite@chgf.stud.vu.lt

Calcium phosphates (CaPs) are widely used in medical and dental applications because they are biocompatible with bone tissue, possess chemical and biological affinity [1]. Recently, bioceramics known as biphasic calcium phosphates (BCP; here it should be noted that theoretically BCP can be composed of two different phases of CaP) have gained much attention as numerous studies have revealed that BCP have superior biological properties over a single-phase CaP-based material [2].

The main idea of our study is to synthesize BCP consisting of various amounts of carbonated hydroxyapatite (CHA) and magnesium whitlockite (WH) phases. The synthesized BCPs were investigated by powder X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy (SEM), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR).

Literature:

1. H.-Y. Lin, Y.-K. Huang, P.-Y. Hsu, W.-H. Tuan, M. Naito // *Ceramics International*, 2021, **47**, 15, 21714-21720.
2. J.M. Bouler, P. Pilet, O. Gauthier, E. Verron // *Acta Biomaterialia*, 2017, **53**, 4, 1-12.

SYNTHESIS OF MAGNESIUM WHITLOKITE NANOPOWDER UNDER STATIC AND ROTATING CONDITIONS

Simona Bendžiūtė^{1*}, Anastasija Afonina, Aivaras Kareiva, Inga Grigoravičiūtė

¹ Faculty of Chemistry and Geosciences, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania

* e-mail simona.bendziute@chgf.stud.vu.lt

Artificial bone implants with a structural and chemical composition similar to native osseous tissue could be promising in the restoration, replacement of hard tissues in mammals [1,2]. There is a wide range of synthetic substitutes (bioceramics, bioactive glasses, and biodegradable polymers) that can stimulate the formation of new bony tissue through gradual replacement of the implanted material after implanting it into the bone defect [3]. Calcium phosphates (CaPs) are known to be excellent grafts, considering their excellent biocompatibility to the human body, controllable biodegradability, osteoconductive, bioactive, and osseointegrative properties. As a consequence, there is a strong demand for synthetic CaPs in the field of biomedical care [4].

In the present work phase transformations during the synthesis of magnesium whitlockite (Mg-WH: $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{12}$) nanopowders under static and rotating conditions were studied. The synthesis was performed by a simple and environmentally friendly dissolution-precipitation method at 80 °C. To verify the formation Mg-WH phase in time, we gradually increased reaction time keeping the synthesis temperature constant.

Literature

1. Liu, X., Miao, Y., Liang, H., Diao, J., Hao, L., Shi, Z., Zhao, N., & Wang, Y. // *Bioactive Materials*, 2022, **12**, 120–132.
2. Bohner, M., Santoni, B. L. G., & Döbelin, N. // *Acta Biomaterialia*, 2020, **113**, 23–41.
3. Jorge Alfredo Uquillas, Nusrat Malik // *Tissue Engineering*, Academic Press, 2023.
4. Damm, D., Kostka, K., Weingärtner, C., Wagner, J. T., Rojas-Sánchez, L., Gensberger-Reigl, S., Sokolova, V., Überla, K., Epple, M., & Temchura, V. // *Acta Biomaterialia*, 2022, **140**, 586–600.

SKAIDRIŲ PAVIRŠIŲ MODIFIKAVIMAS FOSFOLIPIDINĖMIS MEMBRANOMIS IR JŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Kajus Momgaudis^{1*}, Inga Gabriūnaitė¹, Aušra Valiūnienė¹

¹ Chemijos ir Geomokslų institutas, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva

**kajus.momgaudis@chgf.stud.vu.lt*

Įvadas

Hibridinės bisluoksnės lipidų membranos (hBLM) anksčiau buvo lietos ir tirtos ant neskaidrių paviršių, tokių kaip poliruotas titanas [1], aliuminis [2], ir pusiau skaidrių paviršių, tokių kaip stiklas padengtas fluoru legiruoto alavo oksido sluoksniu (angl. Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) [3, 4]. Tačiau dėl ne visiško matomos šviesos pralaidumo, tokie paviršiai nėra naudojami matomos šviesos mikroskopijoje. Siūlomas šios problemos sprendimas - naudoti visiškai skaidrius paviršius, pavyzdžiui, stiklą, kuris leistų naudotis regimosios šviesos mikroskopija, pavyzdžiui, konfokalinę mikroskopiją. Šiame straipsnyje dėmesys bus skiriama dviem dalykam: stiklo silanizavimo procesui, tikrinant įvairias silanizavimo sąlygas ir membranų liejimui ant tų pačių silanizuoto stiklo paviršių. Naudojant fluorescuojančias medžiagas, kaip membranos dažus bus pasitelkiama konfokalinė mikroskopija, fluorescencijos gyvavimo trukmės mikroskopija (angl. Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy, FLIM) siekiant geriau suprasti hBLM struktūrą.

Darbo tikslas – ištirti susidarancio savitvarkio monosluoksnio kokybę esant įvairioms silanizavimo sąlygoms ir naudojantis konfokaline mikroskopija bei FLIM tirti membranas išlietas ant stikliukų silanizuotų esant nustatytoms sąlygoms.

Tyrimo objektas ir metodika

Silanizavimas yra procesas kurio metu iš alkoksisilano molekulių yra sukuriama savitvarkis monosluoksnis (angl. Self-Assembling Monolayer, SAM) ant tokių paviršių, kaip stiklas ar metalo oksidai. Šio proceso metu susidaro Si–O–Si ryšiai ir yra padidinamas paviršiaus hidrofobiškumas [5]. Silanu modifikuoti paviršiai, kaip stiklas ar aukso elektrodai, suteikia gerai apibrėžtą paviršių, puikiai tinkantį lipidinių membranų imobilizavimui ir modifikavimui [6]. Įvairūs paviršiaus modifikavimai gali būti panaudoti siekiant sukurti cheminį funkcionališkumą, kuris sąveikautų su membrana kontroliuojamai. Lipidinės membranos imobilizuotos ant silanizuotų paviršių gali būti tiriamos, siekiant perprasti jų savybes ir elgesį [6].

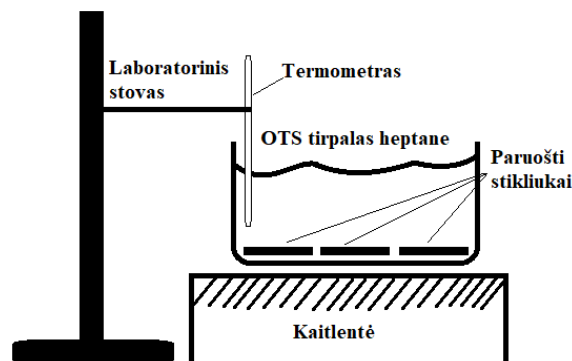
Konfokalinės mikroskopijos metu, kitaip nei fluorescencinėje mikroskopijoje, kur apšviečiamas visas mėginys, naudojamas taškinis apšvietimas, kad būtų atsikratyta nesufokusuotų pašalinių signalų. Todėl gaunamos aukštesnės rezoliucijos nuotraukos palyginus su plataus kampo fluorescencine mikroskopija [7]. Tačiau didžioji dalis iš bandinio atlekiančių fotonų nepraeina pro ploną skilutę, todėl susilpnėja signalo stipris, tam naudojami jautrūs šviesos daugikliai (angl. Photomultiplier Tube PMT) arba griūtiniai foto diodai, (angl. Avalanche Photodiode, APD) kurie pakeičia šviesą į elektrinį signalą. Nors ilgesnės išlaikymo trukmės, palyginus su plataus kampo mikroskopija yra vis tiek reikalingos [8].

FLIM yra metodas, kuris nustato mikroskopinių objektų sužadintų būsenų gyvavimo trukmę. Didžioji dalis naudojamų fluoroforų turi gyvavimo trukmes nanosekundžių eilėje, taigi FLIM aparatai sukurti būtent tokios skalės ilgius matuoti [9]. FLIM sujungia dvi mokslo sritis mikroskopija, fluorescencinė mikroskopija ir metodologiją kilusią iš ankstyvesnių jos matavimų kiuvetėse. Visi dabartiniai FLIM prietaisai turi moduluojamo intensyvumo arba pulsinių sužadinimo lazerį ir matuoja išsiskyrusios fluorescencijos fotonus laike.

Šiam darbui naudoti mikroskopo stikliukai buvo supjaustyti į maždaug 2 cm x 1 cm stačiakampius. Tada stikliukai buvo nuvalomi su vatos gumulėliu pamirkytu į izopropanolį. Po

to stikliukai valandai buvo palikti stiklinėje su konc. H_2SO_4 . Po valandos stikliukai ištraukiami ir kruopščiai nuplaunami dejonizuotu vandeniu, galiausiai stikliukai buvo nusausinami su azoto dujų srautu.

Prieš pradėdant lieti membranas buvo nuspręsta nustatyti optimalias sąlygas paruoštų stikliukų silanizavimui naudojant oktadeciltrichosilano (OTS) tirpalą heptane. Tai paskirčiai silanizavimas buvo atliekamas esant skirtingoms reakcijos trukmėms, esant skirtingoms reakcijos temperatūroms ir esant skirtingoms OTS tirpalo koncentracijoms. Kadangi silanizuojant tirpale esančios alkoksisilano grupės gali prisijungti ne vien prie paruošto stikliuko, bet ir prie pačio indo kuriame vyksta silanizavimo reakcija, stiklinė buvo silanizuojama iš anksto. Stiklinė iki pusės pripildoma heptanu ir laukiama, kada tirpalo temperatūra pasieks $\sim 10^\circ C$ žemiau už norimą. Tada į ją buvo pridėdamas atitinkamas kiekis OTS, kad susidarytų norimos koncentracijos tirpalas. Tirpalui įkaitus iki norimos temperatūros, stikliukai buvo suguldomi ant stiklinės dugno, kaip pavaizduota **pav. 1**, o praėjus norimam laiko



Pav. 16 Silanizavimo konfigūracijos schema.

tarpu jie buvo ištraukiami ir nusausinami.

Kadangi stiklas yra gana stipriai hidrofiliškas, jo kontaktiniai kampai $\sim 15-20^\circ$, siekiant padidinti stiklo paviršiaus hidrofobiškumą jis buvo silanizuojamas. Atlikto silanizavimo kokybė buvo tiesiogiai susiejama su išmatuotais kontaktiniais kampais. $\sim 100-110^\circ$ kontaktinį kampą turintis stikliukas yra laikomas gerai silanizuotu. Kontaktiniai kampai buvo įvertinami pasitelkiant sėdinčio lašo metodą, naudojantis kontaktinių kampų goniometru. Jis susideda iš: platformos ant kurios paguldomas mėginys; šviesos šaltinio, apšviečiančio lašą; aukštos raiškos kameros, fiksuojančios lašo vaizdą; ir lašų dozatorius, kuris duoda pastovius lašus iš pastovaus aukščio. Kai lašas yra užnešamas ant tiriamo paviršiaus, kamera sufokusuojama ir fiksuojama lašo nuotrauka. Tada naudojantis specializuota programine įranga, atliekami reikiami skaičiavimai ir gaunamos lašo kairio ir dešinio kontaktinio kampo vertės. Šio eksperimento metu kontaktiniai kampai buvo matuojami iškart po silanizavimo ir po pakartotino stikliukų kaitinimo $120^\circ C$ temperatūroje.

Vezikulių suspensijos buvo ruošiamos po 3ml 1mmol koncentracijos iš dipalmitoilfosfatidilcholino (angl. Dipalmitoylphosphatidylcholine, DOPC) arba DOPC ir cholesterolio mišinio, kuriuose būdavo papildomai pridėta fluorescuojančio dažo Cianino 5 (angl. Cy5) arba boro difluorido dipirometeno (angl. boron difluoride dipyrromethene, BODIPY) molekulinį rotorių, kad sudarytų 1% pagal tūrį tirpalą. Lipidai esantys chloroforme buvo supilstomi į buteliukus ir su azoto srove tirpiklis buvo išgarinamas. Tada jie užpilami 4,3 pH fosfatinio buferiu (angl. Phosphate-Buffered Saline, PBS) ir jame suspenduojami iš naujo. Tada stikliukas buvo patalpinamas į mažą Petri lėkštutę, kur tada buvo apipilamas ką tik paruošta lipidų suspensija. Tada po valandos Petri lėkštutę ir stikliuką, neištraukiant į orą, reikia švariai nuplauti su dejonizuotu vandeniu, tai buvo atliekama didelėje stiklinėje.

Membranų vaizdavimui naudojama konfokalinė ir FLIM mikroskopijos. Petri lėkštutę su apverstu stikliuku ant kurio užlieta membrana dedama ant mikroskopo. Stikliukas turi būti

apverstas, kadangi mikroskopas vaizduoja iš apačios. Surenkant vaizdavimo parametrus lazerio bangos ilgis pasirenkamas 649nm (naudojant Cy5 kaip fluoroforą) arba 455nm (naudojant BODIPY kaip fluoroforą). Dar vienas svarbus parametras yra fluorescencijos išspinduliuotų fotonų surinkimo ruožas, kuris Cy5 atveju yra 670-710 nm, o BODIPY atveju 505-593nm, abejais atvejais šie ruožai atitinka visą jų emisijos sritį. Tada nuotraukos vaizduojamos bent 10 minučių, kol detektoriuje bus užfiksuota 10^{11} fotonų. Tada su specializuota programine įranga jai pritaikomas eksponentinis nykimas. Ar tai bus mono eksponentinis ar biekspontentinis priklauso nuo χ^2 , jei pritaikymo metu jis mažesnis už 1,5 tai tinka mono-, jei ne reikia biekspontentinio nykimo. Tada apdorojus mikroskopo atsako funkcija kartu su gautu eksponentiniu nykimu gaunamos membranos konfokalinės mikroskopijos ir FLIM nuotraukos.

Rezultatai ir jų aptarimas

Ankščiau silanizavimas būdavo atliekamas ant FTO [10]. Įsitikinti, kad tos pačios sąlygos duoda tuos pačius rezultatus ant stiklo t.y. $\sim 100^\circ$ kontaktinis kampas, kuriam esant puikiai liejasi membrana, buvo atliktos serijos tyrimų kur stiklo plokštelės būdavo silanizuojamos įvairiuose sąlygose matuojant jų kontaktinius kampus po silanizavimo ir iš to sprendžiant apie SAMo kokybę.

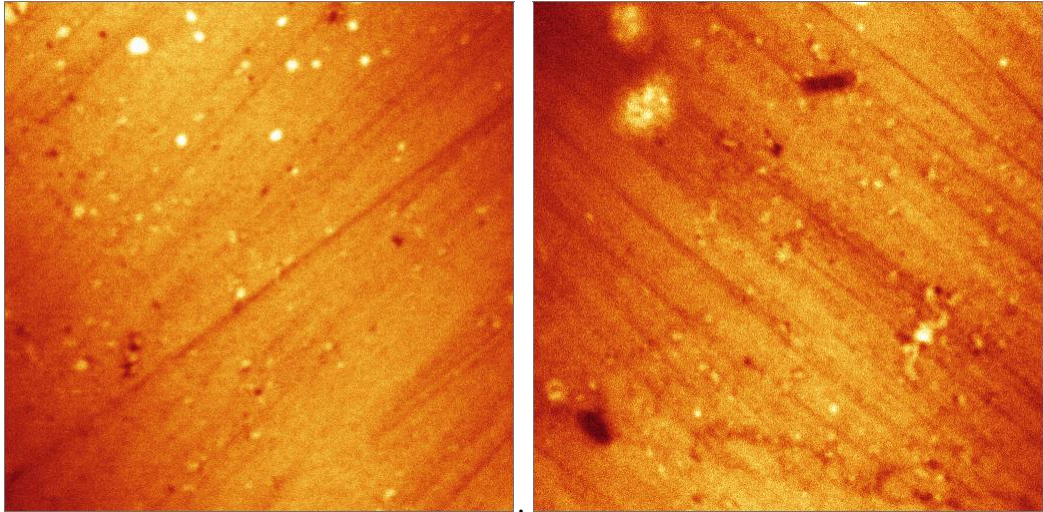
Buvo atliktos 10 tyrimų serijų. Pradėta nuo 30 min silanizavimo trukmės, 0,1 % silanizavimo tirpalo koncentracijos ir 60 °C silanizavimo temperatūros, tada parametrai buvo keičiami po vieną: temperatūra 30 °C, 40 °C ir 70 °C; koncentracija 0,01 %, 1 % ir 5 %; reakcijos trukmė 15 min, 45 min ir 60 min. Kontaktinių kampų matavimo rezultatai buvo surašyti į lentelę 1.

Lentelė 2 Silanizavimo sąlygų tyrimo metu išmatuotų kontaktinių kampų vidurkiai ir st. nuokrypiai.

	30 min 60 °C 0,1%	30 min 60 °C 0,01%	30 min 60 °C 1%	30 min 60 °C 5%	30 min 30 °C 0,1%	30 min 40 °C 0,1%	30 min 70 °C 0,1%	15 min 60 °C 0,1%	45 min 60 °C 0,1%	60 min 60 °C 0,1%
Vidurkis, ° (Prieš kait.)	87,86	75,71	86,50	103,16	87,86	89,45	99,30	86,98	95,51	99,30
St. nuokr., ° (Prieš kait.)	9,142	7,337	4,686	6,6263	6,404	7,606	103,25	8,119	93,71	5,394
Vidurkis, ° (Po kait.)	88,20	87,79	96,48	99,90	87,79	42,63	94,32	96,00	12,781	103,25
St. nuokr., ° (Po kait.)	7,585	6,404	6,008	5,779	6,404	7,816	87,77	4,594	10,928	5,358

Iš gautų kampų galima pastebėti, jog kiekvienas parametras yra tiesiškai susijęs su išmatuotais kontaktiniais kampais, o tai reiškia ir SAMo kokybę, nes ant tvarkingo SAMo yra išmatuojami didesni kampai. Taip pat buvo pastebėta, kad daugumoje tyrimų valandos kaitinimas 120 °C temperatūroje pertvarko SAMą, padidindamas kontaktinius kampus. Eksperimentus tęsti ir membranas pradėti lieti buvo nuspręsta ant 60 min silanizavimo trukmės, 60 °C reakcijos temperatūros ir 0,1% tirpalo koncentracijos, silanizuotų stikliukų, kadangi iš atliktų tyrimų buvo nuspręsta, kad tai optimaliausias variantas.

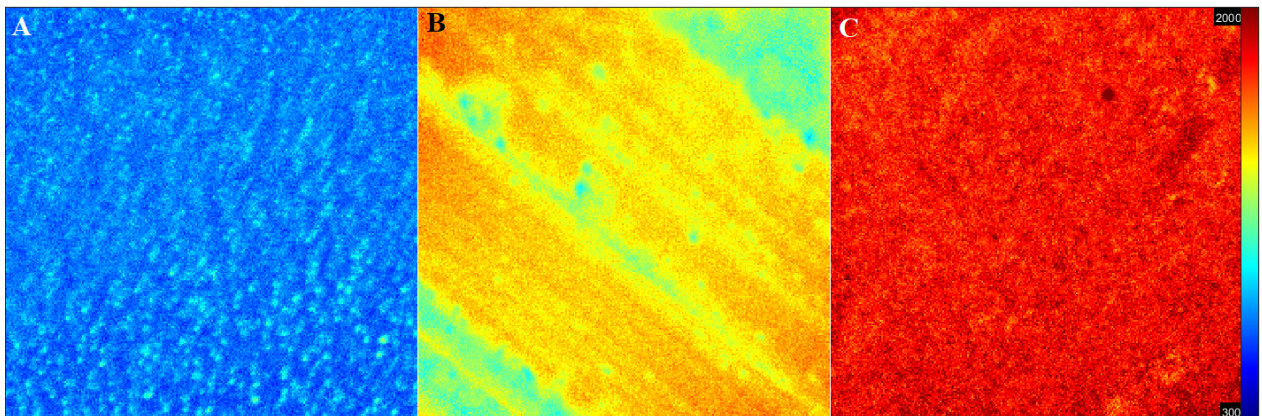
Membranos buvo vaizduojamos naudojant Leica SP5 x konfokalinį mikroskopą. Pirmą seriją membranų buvo išlietos iš lipidinės suspensijos kurios sudėtis buvo 6:4 santykiu sumaišytas DOPC ir cholesterolis, vėliau pridėdant 1% pagal tūri Cy5 fluorescuojančio dažo. Membranų nuotraukos pateikiamos **pav. 2**.



Pav. 17 hBLM sudarytos iš 6:4 DOPC ir cholesterolio konfokalinio mikroskopo nuotraukos. Nuotraukų matmenys 25 μm x 25 μm . Naudotas fluoroforas Cy5.

Šitose nuotraukose galima matyti ant silanizuoto stiklo užlieta membrana sudaryta iš DOPC ir cholesterolio. Nuotraukose matomos linijos tai negilūs paviršiaus defektai buvę ant stiklo. Į juos membrana nusėdo, o kadangi jie yra ne visai toje pačioje plokštumoje kaip didžioji membranos dalis, jie yra šiek tiek blankesni. Ryškūs taškai ir ryškiai šviečiančios sankaupos tai netvarkingai išsidėsčiusios fluorescuojančio cholesterolio sankaupos ir į membrana įsiterpusios vezikulės su didele cholesterolio koncentracija atitinkamai. Taip pat pastebimi ir blankesni taškai, kurie yra membranos vietos kuriose yra cholesterolio trūkumas.

Kita serija membranų kuriuos buvo vaizdinamos su konfokalinio mikroskopu buvo gautos pasitelkiant FLIM. Šiuo atveju, kaip fluoroforas pasirinktas BODIPY molekulinis rotorius, kuris dėl savo struktūros gali pereiti iš fluorescuojančios būsenos į nefluorescuojančią, šio pereinimo greitis priklauso nuo membranos klampos, reiškia kuo membrana klampesnė tuo BODIPY rotacija bus labiau suvaržyta.



Pav. 18 Konfokalinio mikroskopo FLIM nuotraukos. A – DOPC hBLM; B – 25% cholesterolio ir DOPC hBLM; C – 40% cholesterolio ir DOPC hBLM. Paveiksle gyvavimo trukmės nuo 300ps iki 2000 ps.

Iš pav. 3 galima pastebėti, jog A membrana pasižymi labai maža gyvavimo trukme, indikuojama stipriai mėlynos – melsvos spalvos, tai reiškia trumpiausias gyvavimo trukmes. Iš to galima spręsti kad A membrana yra pati takiausia, nes ji leidžia BODIPY molekuliniam rotoriam laisvai išsisukti iš savo fluorescencinės būsenos. B membrana yra kaip pereinamoji vertė tarp A ir C, ji pasižymi žalsvomis – geltonomis spalvomis kurios skalėje atitinka vidutines – truputį didesnes vertes, taigi ši membrana yra vidutiniškai taki. C membrana yra

vaizduojama visiškai raudonos spalvos, tai reiškia, kad ji turi pačias ilgiausias fluoroforo gyvavimo trukmes. Iš to galima spręsti, kad ši membrana labiausiai suvaržo BODIPY sukimąsi į nefluorescuojančią būseną, taigi ši membrana yra mažiausiai taki. Iš visų trijų membranų galima matyti, jog cholesterolio pridėjimas į lipidų suspensijos sudėtį padidina išlietos hBLM klampą ir padaro ją tvarkingesnę.

Išvados

1. Kaitinimas ~120 °C po silanizavimo padeda persitvarkyti SAM, tai rodo po kaitinimo padidėję kontaktiniai kampai.
2. Atsižvelgus į silanizavimo rezultatus ir laiko/reagentų sąnaudas buvo nuspręsta, kad 60 min silanizavimo trukmė, 60 °C reakcijos temperatūra ir 0,1% tirpalo koncentracija yra optimalios sąlygos tolimesnėms eksperimentams.
3. Konfokalinė mikroskopija gali leisti pamatyti membranos vizualines nuotraukas ir leisti pastebėti į membraną įsiliejusias vezikules ar kitas lipidines sandaras.
4. Cholesterolis padaro DOPC hBLM labiau takią, kas matoma iš pailgėjusių gyvavimo trukmių naudojant BODIPY, kaip fluoroforą.

Literatūros sąrašas

1. Sabirovas, T., Valiūnienė, A., & Valincius, G. (2018). Mechanically Polished Titanium Surface for Immobilization of Hybrid Bilayer Membrane. *Journal of the Electrochemical Society*, 165(10), G109–G115.
2. Sabirovas, T., Valiūnienė, A. & Valincius, G. Hybrid bilayer membranes on metallurgical polished aluminum. *Sci Rep* 11, 9648 (2021).
3. Gabriunaite, I., Aušra Valiūnienė, & Gintaras Valincius. (2018). Formation and properties of phospholipid bilayers on fluorine doped tin oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 283, 1351–1358.
4. Gabriūnaitė I., Valinčius G., Žilinskas A. & Valiūnienė A. Tethered Bilayer Membrane Formation on Silanized Fluorine Doped Tin Oxide Surface. *Journal of The Electrochemical Society*, Volume 169, Number 3 (2022)
5. Seed, B. (2001). Silanizing Glassware. *Current Protocols in Cell Biology*, 8(1). <https://doi.org/10.1002/0471143030.cba03es08>
6. 2. Castellana, E. T., & Cremer, P. S. (2006). Solid supported lipid bilayers: From biophysical studies to sensor design. *Surface Science Reports*, 61(10), 429–444. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2006.06.001>
7. Marvin Minsky,. (2023). Retrieved April 7, 2023, from Mit.edu website: <https://web.media.mit.edu/~minsky/papers/ConfocalMemoir.html>
8. 53. Olympus FluoView Resource Center: Introduction to Confocal Microscopy. (2023). Retrieved April 7, 2023, from Olympusconfocal.com website: <http://www.olympusconfocal.com/theory/confocalintro.html>
9. Van Munster, E. B., & Gadella, T. W. J. (2005). Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy (FLIM). *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 143–175. doi:10.1007/b102213
10. Gabriunaite, I., Valiūnienė, A., Sabirovas, T., & Valincius, G. (2021). Mixed Silane - based Self - assembled Monolayers Deposited on Fluorine Doped Tin Oxide as Model System for Development of Biosensors for Toxin Detection. *Electroanalysis*, 33(5), 1315-1324. <https://doi.org/10.1002/elan.202060578>

SKYLIŲ TRANSPORTINĖS MEDŽIAGOS SU BENZOTIOFENO FRAGMENTAIS IR FLUORENU MOLEKULĖS CENTRE SINTEZĖ IR SAVYBĖS

Kristina Klemanskaitė^{*}, Šarūnė Daškevičiūtė-Gegužienė, Marytė Daškevičienė,

Vytautas Getautis

Kauno technologijos universitetas, Organinės chemijos katedra, Kaunas, Lietuva

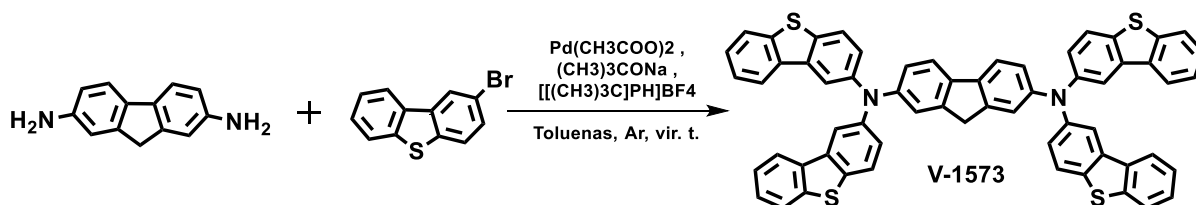
*kristina.klemanskaite@ktu.edu

Pastaraisiais dešimtmečiais augantis energijos poreikis, senkantys iškastinio kuro ištekliai ir globalinio atšilimo problema paskatino žmoniją ieškoti atsinaujinančių energijos šaltinių. Vienas pagrindinių – saulės elementai (SE), kurie paverčia jos energiją į elektros. Šiuo metu pasaulyje daugiausiai naudojami polikristalinio silicio SE, kurių konversijos efektyvumas siekia 26,7% [1]. Tačiau jų gamyba yra brangi ir komplikuota. Kaip pigi alternatyva sparčiai vystosi perovskitiniai saulės elementai (PSE), kurie jau pasiekę 25,7 % efektyvumą. Viena iš PSE pagrindinių sudedamųjų dalių yra organinės skylės transportuojančios medžiagos. Šiuo metu dažniausiai naudojamas organinis puslaidininkis kodiniu pavadinimu Spiro-OMeTAD yra labai brangus, nes sintetinamas penkių pakopų reakcijomis. Be to, jo sintezei reikalingi agresyvūs ir jautrūs aplinkos sąlygoms reagentai, o gryninimo stadijai naudojama sudėtinga sublimacijos aparatūra. Visi šie minusai skatina mokslininkus ieškoti HTM alternatyvų.

Moksliniame straipsnyje [2] aprašyta skylių transportinė medžiaga, turinti du 2 – brombenzotiofeno fragmentus, parodė 20,9 % efektyvumą saulės elementuose be priedų. Yra nustatyta, kad priedų atsisakymas leidžia išsaugoti ilgesnį elemento veikimo periodą, nes ilgainiui jie prisideda prie saulės elemento degradacijos.

Atsižvelgiant į jau atliktus tyrimus, šio darbo tikslas susintetinti efektyvią ir turinčią didesnę konjuguotą sistemą skylių transportinę medžiagą su keturiais 2 – brombenzotiofeno fragmentais ir fluorenu molekulės centre.

Tolueno tirpiklyje reaguojant pradinėms 2,7-diaminofluoreno ir 2 – brombenzotiofeno medžiagoms, Buchwald'o reakcijos metu buvo gautas tikslinis produktas V-1573 (1 schema). Jis buvo išgrynintas kolonėlinės chromatografijos metodu. Reikšminga tai, kad sintezės reakcija yra vienpakopė, todėl bendra produkto gamybos savikaina yra maža.



1 schema. Skylių transportinės medžiagos V-1573 sintezės schema

Susintetinto organinio puslaidininkio struktūra patvirtinta ¹H BMR, ¹³C BMR ir elementinės analizės duomenimis. Šiuo metu atliekami fizikiniai ir optiniai tyrimai bei saulės elemento konstravimas.

Literatūros sąrašas

1. Perovskite solar cells [interaktyvus]. [žiūrėta 2023-04-07]. Prieiga per: <https://www.energy.gov/eere/solar/perovskite-solar-cells>.
2. R. Durgaryan ir k.t // Sol. RRL, 2022, 6, 7.

SOL-GEL SYNTHESIS OF LaMnO_3 NANOPARTICLES

Evaldas Lugauskas*, Dovydas Karoblis, Aivaras Kareiva

Institute of Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, 03225, Vilnius, Lithuania

**evaldas.lugauskas@chgf.vu.lt*

Main objective – utilization of different sol-gel approaches for the preparation of LaMnO_3 nanoparticles with small size distribution and spherical shape.

Lanthanum manganite (LaMnO_3) is a perovskite type material with the general formula of ABO_3 . This compound has orthorhombic crystal structure and display various properties, including good electrical conductivity, chemical stability at high temperatures and is an antiferromagnetic insulator [1,2]. This compound can be prepared by various techniques, with one of them being sol-gel synthesis method. This method is simple, cost and time effective, does not require sophisticated equipment, but the main disadvantage is that particles do not have specific shape and mostly larger agglomerates are obtained [3].

In our work, we tried several sol-gel synthesis approaches (combustion and polymer-assisted) in order to prepare LaMnO_3 nanoparticles (Fig. 1). In sol-gel combustion synthesis ethylene glycol was used as fuel, while in polymer-assisted route – citric acid or EDTA, acrylamide and N,N'-methylene-bisacrylamide were utilized. Thermogravimetric decomposition was evaluated for xerogels with different composition. Moreover, X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy were performed for structural and morphological characterization.

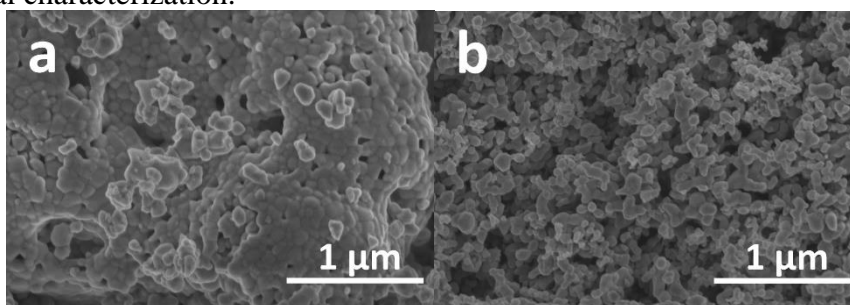


Fig. 1. SEM micrographs of LaMnO_3 nanoparticles prepared using different sol-gel methods (a – combustion, b- polymer-assisted)

References

1. M.N. Iliev et al, // Raman monitoring of the dynamical Jahn-Teller distortions in rhombohedral antiferromagnetic LaMnO_3 and ferromagnetic magnetoresistive $\text{La}_{0.98}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$, 2000, 341, 2257–2258.
2. S.A. Hosseini et al, // Selective catalytic reduction of NO_x by CO over LaMnO_3 nano perovskites prepared by microwave and ultrasound assisted sol-gel method, 2018, 85, 3, 647-656.
3. D. Karoblis (2020), // Novel synthetic approach to the preparation of single-phase $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ solid solutions, 2020, 93, 650-656.

STRYPO FORMOS KARBAZOLO FOSFONINĖS RŪGŠTIES SINTEZĖ

Kotryna Gumauskaitė^{1*}, Aida Drevilkaukaitė, Vytautas Getautis, Artiom Magomedov

¹ Organinės chemijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Lietuva

* Kotryna.gumauskaite@ktu.edu

Augant saulės elementų paklausai, vis svarbesnis darosi jų efektyvumas, kurį padidinti galima tobulinant atskiras jų sandaros dalis. Ypatingas dėmesys skiriamas skylių transportuojančiam sluoksniui, kuris daro didelę įtaką minėtajam efektyvumui bei organinių saulės elementų stabilumui. Dėl struktūros paprastumo bei plataus pritaikymo, perovskitinių saulės elementų gamybai pastaruoju metu pradėta dažnai naudoti [2-(9H-karbazol-9-il)etil]fosfoninė rūgštis, dar žinoma kaip 2PACz [1]. Jos dariniai lengvai suformuoja savitvarę monosluoksnį, yra efektyvūs bei prieinami.

Iki šiol dauguma tokių darinių po sintezės įgaudavo T raidės formą – horizontalioje plokštumoje išsidėstant karbazolo molekulei, o vertikalioje – per azoto atomą prijungiant fosfoninės rūgšties funkcinę grupę. Šiame darbe nagrinėjama galimybė susintetinti panašių savybių bei sandaros molekules, tačiau jų geometriją keičiant į strypo formos – rūgšties funkcinę grupę prijungiama prie antros karbazolo padėties. Tokiu būdu tikimasi sutankinti monosluoksnį ir pasiekti didesnę saulės elementų efektyvumą bei stabilumą.

Tokio junginio sintezės kelias pradedamas nuo 2-metoksi-9-metilkarbazolo jį demetilinant su BBr₃ ir vėliau prijungiant fosfoninę rūgštį į atitinkamą padėtį per tris žingsnius – alkilinimą, Arbuzovo reakciją ir hidrolizę. Galutinio bei tarpinių junginių cheminė struktūra patvirtinta BMR ¹H ir ¹³C spektroskopija, o junginių savybės bus palygintos su jau žinomais ir naudojamais jų atitikmenimis.

Literatūros sąrašas

1. Al-Ashouri, A., Magomedov, A., Roß, M., Jošt, M., Talaikis, M., Chistiakova, G., Bertram, T., Márquez, J. A., Köhnen, E., Kasparavičius, E., Levenco, S., Gil-Escrig, L., Hages, C. J., Schlattmann, R., Rech, B., Malinauskas, T., Unold, T., Kaufmann, C. A., Korte, L., ... Albrecht, S. (2019). Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells. *Energy & Environmental Science*, 12(11), 3356–3369. <https://doi.org/10.1039/C9EE02268F>

STUDIES OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE (HDPE) WASTE PROPERTIES ON PYROLYSIS OIL QUALITY

Mario Blessing Egboye

Supervisor; Prof. Dr Audrone Zukauskaitė

Production Engineering, Klaipeda University, Klaipeda, Lithuania

blessegboye@gmail.com

Introduction

Plastics are one of the most widely used raw materials, with applications ranging from construction and automotive to packaging and household items [1]. Thermoplastics and thermosets are the two subcategories of plastics. Thermoplastics include low-density polyethylene (LDPE), high-density polyethylene (HDPE), polymethyl methacrylate (PMM), polystyrene (PS), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC), polyethylene terephthalate (PET), and polycarbonate. Thermoset resins include polyurethane, polyester, vinyl ester, silicon, and melamine resins [2]. With the global drive to reduce greenhouse gases and plastic pollution, the demand for an alternative source of energy and a sustainable environment is at the front burner for EU countries. The continuous increase in the consumption of plastic materials over the last few decades has resulted in a significant increase in the amount of plastic waste. The scale of the problem can be estimated by looking at global plastic production, which increased from 1.5 Mt in 1950 to 348 Mt in 2017 and is expected to triple by 2050 [3]. By 2050, the amount of plastic in the world's seas and oceans will be greater than the number of fish in them [4]. Plastic has become indispensable because of its lightweight, low cost, and ease of use [5]. It is the ideal substitute for heavy materials. Recycling might be used for half of plastic waste. While the rest disposed of in landfills or dumped into bodies of water. In this unavoidably negative circumstance, the initiative and study on utilizing plastic trash as fuel are incredibly welcome and beneficial to both the environment and companies that use fossil fuels [6]. One of the most recommended routes to the utilization of plastic waste into fossil fuel is called pyrolysis which is a thermochemical process that transforms waste plastic into solid, gaseous, and liquid forms [7]. Pyrolysis can be done in two ways: catalytically or thermally. The decomposition of waste plastic occurs at high temperatures of 300°-900°C in thermal pyrolysis, whereas catalytic pyrolysis can degrade waste plastic at lower temperatures 150°-500°C [8]. Due to the important role of pyrolysis in plastic waste elimination, factors that affect pyrolysis have been studied over the years. This includes the effect of particle size on the pyrolysis of single-component municipal solid waste in the fixed-bed reactor. The findings demonstrate that particle size affects the yields and composition of pyrolysis products for all samples: smaller particles result in higher gas yields with less tar and char [9]. The investigation of temperature distribution in the reactor of a plastics pyrolysis process from waste bottles of beverage to produce fuel showing the least temperature was recorded at the top of the reactor [10]. Scientist discovered solution for using low-cost catalysts for pyrolysis to replace high-cost catalyst. [11]. Furthermore, the simulation of a mini reactor for pyrolysis demonstrates the potential of finite elements to withstand thermal stress and strain [12] and the effect of plastic type and temperature on the amount of oil fuel obtained using the pyrolysis method [13] has been studied. However, this paper tends to understudy the simulation of temperature distribution dependence on particle size and shape.

Modelling Methodology

The objective of this study is to determine the influence of High-Density Polyethylene (HDPE) plastic size and shape on plastic pyrolysis oil quality using slow pyrolysis. The

methods for these studies are via two approaches Computational Fluid Dynamic (CFD) simulations of the HDPE plastic pyrolysis using Ansys software and Experimentation of HDPE plastic waste (mixed size & shape) and HDPE waste in granule form. The simulation of the melting phase of HDPE plastics of quadrilateral (Quad.), triangular (Tri.) and mixed shapes of sizes 10mm, 20mm, & 30mm may show an influence on temperature distribution at the various sides (left, right, bottom, top and centre) of the reactor, while the experimental analyses of HDPE plastic waste (granules) and HDPE plastic waste (mixed shape and size) would help show contrast or similarity in the pyrolysis liquid yield, distilled characteristics of yield fractions which include distilled volume fraction of gasoline, diesel, viscosity, density, flash point, pour point, calorific values etc. However, only Computational Fluid Dynamic (CFD) simulations of the HDPE plastic by controlling the particle's plastic size and shape would be discussed in this paper as mentioned earlier.

A 2D design of the batch reactor with the dimensions was created which can be seen in [Fig. 1](#) below. The first step to modelling the melting phase of plastic was to open a fluid flow (fluent) in the Ansys workbench. The fluid flow (fluent) interphase provides four sessions which are Geometry, Mesh, Setup, Solution and Result. Using the new design modeller in geometry, the batch reactor is designed according to the specification of the batch reactor available in the laboratory for this project. A filler of 10mm was used for the edges of the reactor. Generating a mesh was the next step taken. Element size from 10mm, 20mm and 30mm which serves as the particle size were used for the simulation of the melting phase of each plastic.

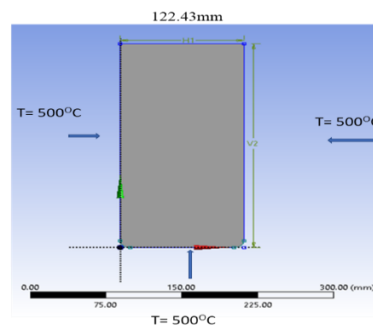


Fig. 1 Batch Reactor

Tables 1.0 - 1.2 below show the summary input parameters used for the simulation of the melting phase of various shapes and sizes of HDPE plastic.

Table 1.0 Material [14-15], Boundary and Solution inputs

Material	Mass (Kg)	Solidus Temp. (C)	Liquidus Temp. (C)	Thermal conductivity (w/(mk))	Viscosity (Kg/(m/s))	Specific heat (j/kgk)	Latent heat /Pure melting solvent heat (j/kg)
HDPE	0.5	20 - 60	210 - 270	0.45 – 0.52	51200	1900	178600
Pressure	Density	Body forces	Momentum		Liquid fraction update		Energy
0.2	1	1	0.5		0.7		1
Coordinates	Left	Right	Bottom		Top		Center
X	20	90	50		50		61.258
Y	170	170	30		250		150
Boundary			Top Wall		Side walls (left & right)		Bottom wall
Temp. (C)			0		500		500

Results and Discussion

The temperature and melting contour of the same shape but varied sizes (10mm, 20mm,30mm) showed a slight difference (contrast A below). However, contrast B below, which

involves different shapes but the same sizes temperature and melting contours also showed similar variations.

Contrast A

HDPE Quadrilateral Shape

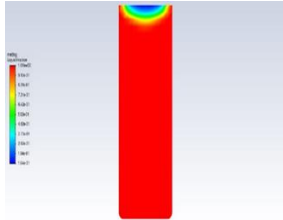


Fig. 2 Melting contour of HDPE-Quad-10mm

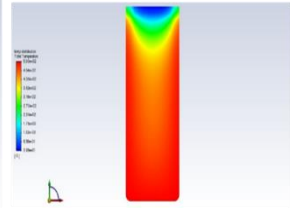


Fig. 3 Temp. distribution contour HDPE Quad-10mm

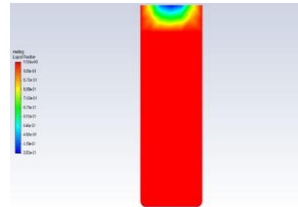


Fig. 4 Melting contour of HDPE-Quad-20mm

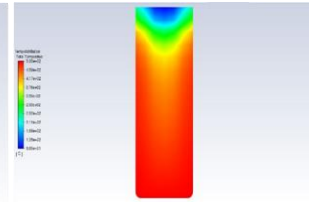


Fig. 5 Temp. distribution contour HDPE Quad-20mm

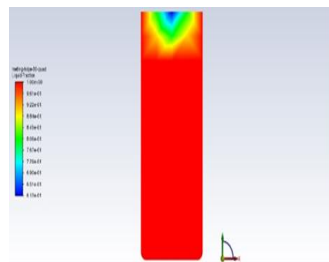


Fig. 6 Melting contour of HDPE-Quad-30

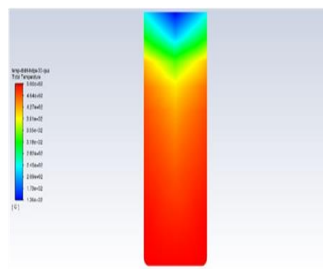


Fig. 7 Temperature distribution contour - HDPE Quad-30mm

HDPE Triangular Shape

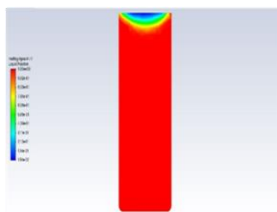


Fig. 8 Melting contour of HDPE-TRI-10mm

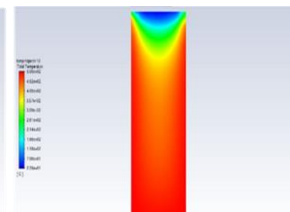


Fig. 9 Temperature distribution contour of HDPE-TRI-10mm

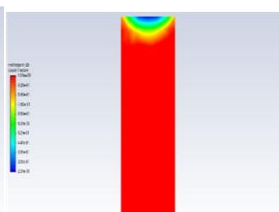


Fig. 10 Melting contour of HDPE-TRI-20mm

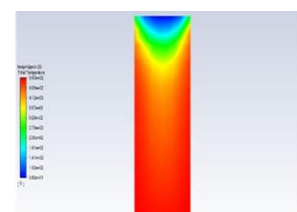


Fig. 11 Temperature distribution contour of HDPE-TRI-20mm

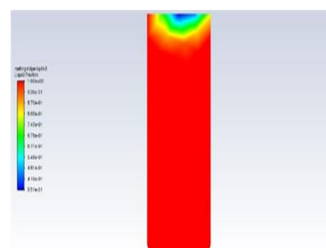


Fig. 12 Melting contour of HDPE-TRI-30mm

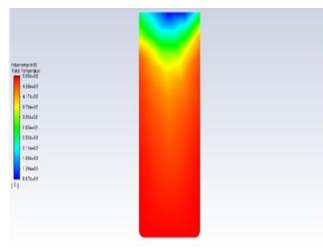


Fig. 13 Temperature distribution contour of HDPE-TRI-30mm

HDPE Mixed Shape

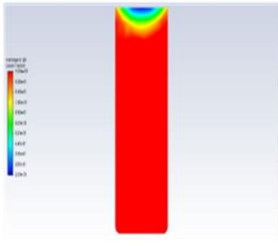


Fig. 14 Melting contour of HDPE-Mix-10mm

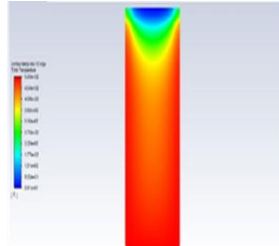


Fig. 15 Temperature distribution contour of HDPE-Mix-10mm

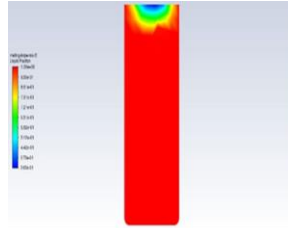


Fig. 16 Melting contour of HDPE-Mix-20mm

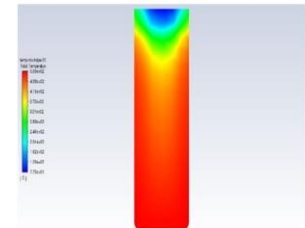


Fig. 17 Temperature distribution contour of HDPE-Mix-20mm

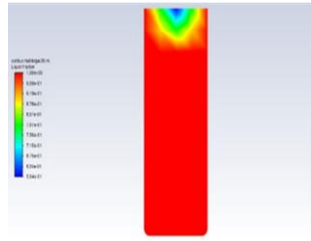


Fig. 18 Melting contour of HDPE-Mix-30mm

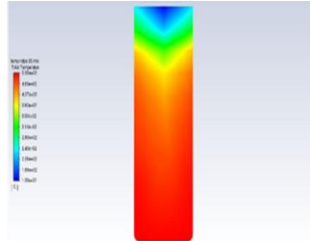


Fig. 19 Temperature distribution contour of HDPE-Mix-30mm

For the melting contour, blue represents the solid phase, and red represents the liquid phase. While for the temperature contour, the blue region depicts region in the reactor that has the least temperature and red represent region with more temperature. Natural convection in the molten HDPE improves heat transfer as the melting process continues. From contrast A, the HDPE molten- HDPE (size) interface causes the HDPE to melt faster. The melting contour indicates that size 30mm of the HDPE had a lesser solid phase after the pyrolysis process which may imply that more HDPE plastic with size 30mm melted up than other sizes. Also, the temperature contour of size 30mm showed a more even temperature distribution from the bottom and side upward of the reactor than sizes 10mm and 20mm. More noticeable temperature changes from the middle of the reactor at varied time span for size 10mm and 20mm than that 30mm. Contrast B simply involved keeping a particular size constant and comparing the melting and temperature contour of various shapes. All HDPE shapes showed a similar solid fraction in the melting contour and even temperature distribution in the temperature contour.

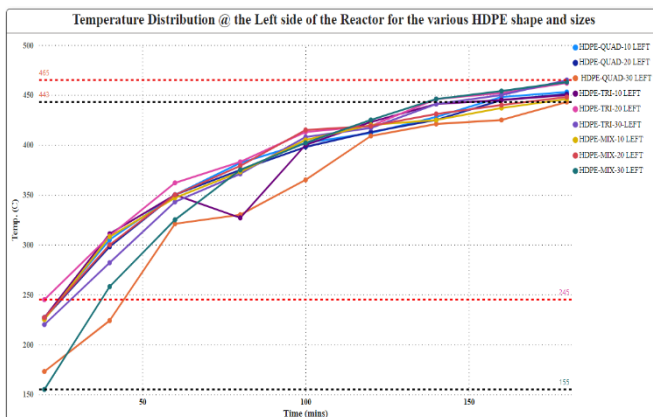


Fig. 20 Temp. Distribution at the Left side

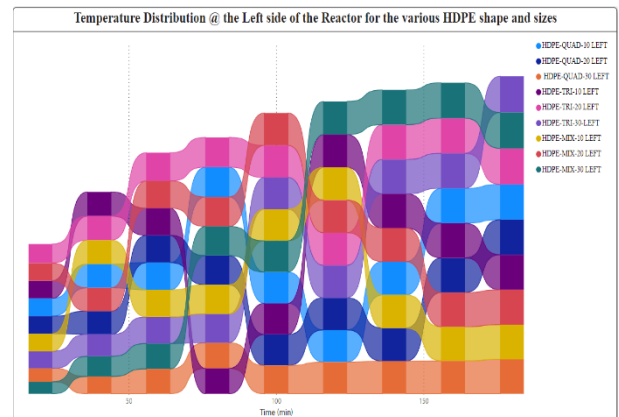


Fig. 21 Temp. Distribution at the Left side

Furthermore, the temperature distribution for the Left, Right, Bottom, Centre, and Topsides from the simulations of HDPE with the shapes (Quad. Tri. & Mixed) and sizes (10mm, 20mm, 30mm) are explained as follows: At the end of each simulation, on the Left side of the reactor; the highest temperature recorded for the HDPE Quadrilateral shape was 453°C with

10mm size, the HDPE Triangular shape was 465°C with 30mm size and the HDPE Mix shape was 463°C with 30mm size. Hence, comparing all the temperature distributions for only the Left side of the reactor, HDPE Tri. 30mm accounted for the highest temperature. Within the first 20mins into the simulation process, HDPE Tri. 20mm and HDPE Mix 30mm record the highest and lowest temperatures with 245°C and 155°C respectively (*see Fig 20*).

Considering the Right side of the reactor; at the end of the simulation process (180mins), HDPE Mix 20mm accounted for the highest temperature at 457°C when compared to its counterparts HDPE Mix 10mm and 30mm which recorded 415°C and 446°C, respectively. For the quadrilateral shape, the size 20mm recorded the highest temperature at 455°C while that of size 10mm and 30mm recorded 425°C and 453°C, respectively. However, HDPE Tri. 20mm had the highest temperature value for the triangular shape and size at 453°C. It is quite interesting to note that the HDPE Mix 30mm which had the highest temperature of 150°C at the 20mins mark into the simulation process recorded the third lowest temperature at the end of the simulation when compared with others. Also, HDPE Mix 10mm which had the least temperature at the 20mins mark of the simulation process with 123°C did record the lowest temperature at the end of the simulation when compared to temperature distribution at the Right side of the reactor. *Fig. 22* illustrates these observations. Only the 20mm size accounted for the highest temperature for all shapes considered at the right of the reactor at the end of the simulation.

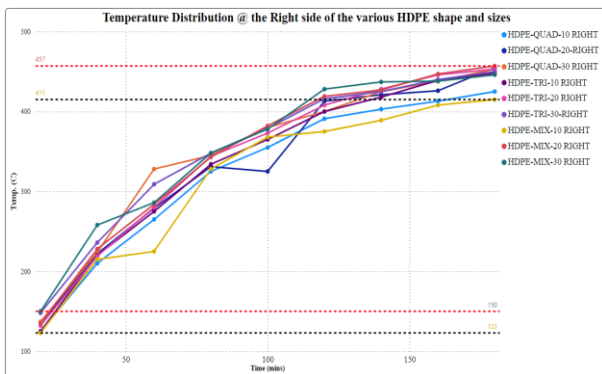


Fig. 22 Temp. Distribution at the Right

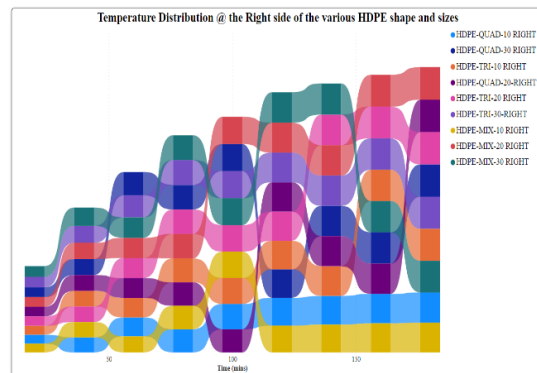


Fig. 23 Temp. Distribution at the Right

At the 180 mins mark of simulation at the Bottom side of the reactor, HDPE Quad. 20mm recorded 486°C which was the highest among the quadrilateral shape. HDPE Tri. 30mm recorded the highest temperature with 490°C for triangular shape and HDPE Mix 30mm recorded 492°C as the highest for mixed shape. In *Fig.24* below, shows that HDPE Quad. 10mm recorded the least temperature both at the beginning and end of the simulation with 183°C and 473°C respectively when compared to others.

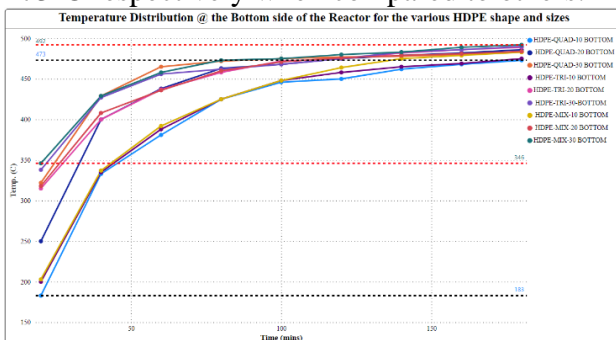


Fig. 24 Temperature Distribution at the Bottom

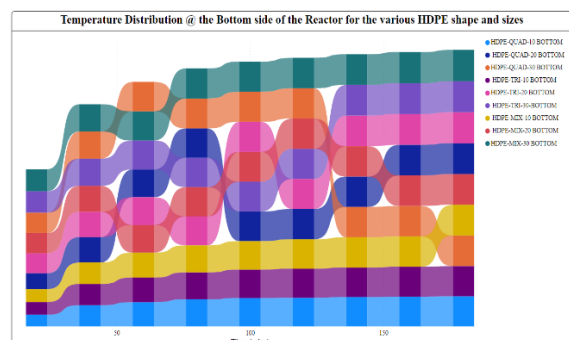


Fig. 5 Temperature Distribution at the Bottom

Also, the Centre of the reactor showed intriguing findings. The highest temperature recorded at the end of the simulation (180mins) for HDPE Quadrilateral, Triangular and Mixed shapes were 442°C, 438°C and 449°C, (accounted by only the size of 30mm) respectively. Although, when comparing all shapes and sizes at the 20mins mark of the simulation, HDPE Mix 30mm recorded the highest temperature with 64°C and HDPE Quad. 10mm was the least with 38°C while at 180mark HDPE Mix 30mm was the highest with 449°C, followed by HDPE Quad. 30mm and 20mm with 442°C and 439°C, respectively.

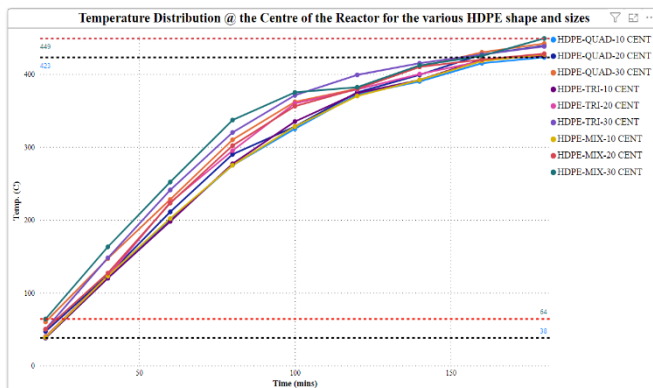


Fig. 26 Temp. Distribution at the Centre

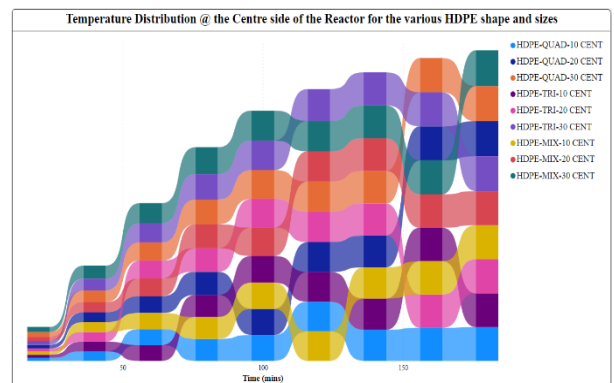


Fig. 27 Temp. Distribution at the Centre

Finally, the Top side of the reactor showed a similar temperature distribution trend as that of the centre side of the reactor with only a size of 30mm accounting for the highest temperatures of 327°C, 315°C and 317°C for the quadrilateral, triangular and mixed shape, respectively.

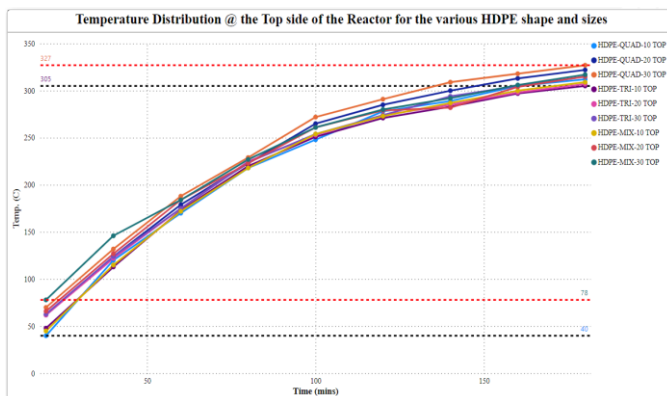


Fig.28 Temp. Distribution at the Top

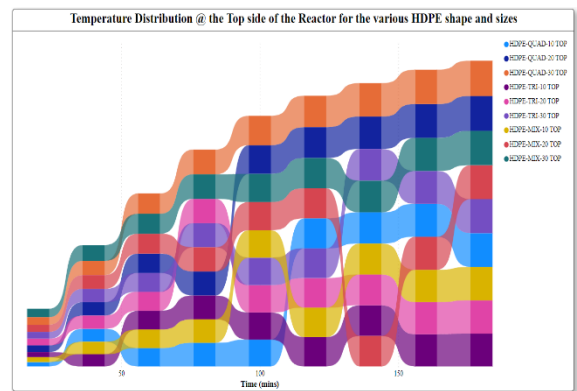


Fig. 29 Temp. Distribution at the Top

However, when considering all shapes and sizes at once for the first 20mins mark, HDPE Mix 30mm accounted for the highest temperature with 78°C and HDPE Quad. 10mm was the lowest with 40°C but at the 180mins mark HDPE Quad. 30mm and HDPE Tri. 30mm accounted for the highest and lowest temperatures of 327°C and 305°C, respectively.

Conclusion

In this work, a 2d batch reactor was designed and simulated to predict and analyze the pyrolysis of HDPE plastic of various shapes and sizes to determine the temperature distribution in the reactor. Considering the five points (left, right, centre, top and bottom) in the batch reactor, it can be deduced as follows:

- At the end of the simulation of the HDPE plastic, size 30mm accounted for the highest temperatures at the bottom (492°C), center (449°C), Topside (327°C) and left side (465°C) while size 20mm accounted for the highest temperature at the right (457°C).
- The HDPE mix shape accounted for the three highest temperatures for the right, bottom, and centre of the reactor while the singular shape (Tri. and Quad.) accounted for the highest temperatures at the left and top side of the reactor, respectively.
- Hence, the suitable size for HDPE plastic slow pyrolysis ranges from 20mm -30mm for effective temperature distribution.
- Having the HDPE plastic cut into a specific shape e.g., triangular or quadrilateral is not recommended. A mixed shape with the recommended size would be more effective for temperature distribution.

References

1. Global Industry Analysts, Inc, "Plastics: A Global Industry Outlook" – GOS-056, (2012) (January).
2. Kyaw, K.T., Hmwe, C.S.S., Effect of various catalysts on fuel oil pyrolysis process of mixed plastic waste. *Int. J. Adv. Eng. Tech* 8 (5), (2015), 794 – 802
3. Europe P. Plastics - the Facts of 2019. An analysis of European plastics production, demand, and waste data; 2019
4. Anderson, A., Chandralingam, R., PraveenKumar, T.R., 2021. Impact of COVID-19 pandemic on plastic surge and environmental effects. *Energy Source, A Recover Util. Environ. Eff.* <https://doi.org/10.1080/15567036.2021.1900456>
5. Lebreton, L., Andrady, A., 2019. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal. *Palgrave Commun.* <https://doi.org/10.1057/s41599-018-0212-7>
6. Tulashie, S.K., Boadu, E.K., Dapaah, S., 2019. Plastic waste to fuel via pyrolysis: a key way to solving the severe plastic waste problem in Ghana. *Therm. Sci. Eng. Prog.* <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2019.05.002>.
7. Premdasu Nalluri, P. Prem Kumar, M.R. Ch Sastry, Experimental study on catalytic pyrolysis of plastic waste using low cost catalyst, *Materials Today: Proceedings* 45 (2021) 7216–7221
8. O.K.M. Ouda, S.A. Raza, A.S. Nizami, M. Rehan, R. Al-Waked, N.E. Korres, Waste to energy potential: A case study of Saudi Arabia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 61 (2016) 328–340, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.005>.
9. Luo S, Xiao B, Hu Z, Liu S. Effect of particle size on pyrolysis of single-component municipal solid waste in fixed bed reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35:93–7. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.048>
10. Edy Hartulistiyosoa, Febri A.P.A.G. Sigiroa, Muhamad Yulianto, Temperature distribution of the plastics Pyrolysis process to produce fuel at 450oC, *Procedia Environmental Sciences* 28 (2015) 234 – 241.
11. Premdasu Nalluri, P. Prem Kumar, M.R. Ch Sastry, Experimental study on catalytic pyrolysis of plastic waste using low-cost catalyst, *Materials Today: Proceedings* 45 (2021) 7216–7221.
12. Kundan Kumar Jha, T.T.M. Kannan, J. Chandradass, D. Vincent Herald Wilson, Ashutosh Das, Analysis and simulation of mini pyrolysis reactor for conversion of plastic waste into fuel, *Materials Today: Proceedings* 45 (2021) 7166 – 7170
13. Muhammad Fakhrurozi1, Kadaryono, The Effect of Plastic Type and Temperatures on Oil Fuels Produced by The Pyrolysis Method, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 494 (2019) 012078 IOP Publishing doi:10.1088/1757-899X/494/1/012078.
14. <https://www.plastikcity.co.uk/useful-stuff/material-melt-mould-temperatures>
15. https://www.wikiwand.com/en/High-density_polyethylene

THERMAL PRE-TREATMENT EFFECT ON TiH₂ THERMAL DECOMPOSITION

Paulius Buidovas^{*}, Raminta Skvorčinskienė, Matas Bašinskas, Lina Vorotinskienė, Justas Eimontas, Ieva Kiminaitė, Nerijus Striūgas, Vidas Makarevičius, Marius Urbonavičius

¹ Laboratory of combustion processes, Lithuanian Energy Institute, Kaunas, Lithuania

**paulius.buidovas@gmail.com*

Titanium hydride (TiH₂) is often used as a blowing agent in manufacturing of metal foams. Metal foams are porous materials that possess appreciable thermal, acoustic and electrical properties in many engineering applications. Metal foams possess high strength to density ratio, high stiffness and greatly improved energy absorption [1]. The hydrogen gas that is the result of decomposition of TiH₂ causes the metal to foam. It is ideal when the foaming agent decomposes at a temperature slightly higher than the melting point of a metal to be foamed [2]. However, due to its low thermal decomposition temperature of about 450 °C [3] as compared to aluminium (melting point – 660 °C), which is often used in manufacturing of metal foams, it is difficult to achieve optimum results. Previous findings indicate that it is possible to raise the decomposition temperature of up to 670 °C with thermal pre-treatment at 500 °C for 2 hours [4]. In this work researchers aim to examine the dependence of the onset temperature of decomposition on the duration of pre-treatment using thermal programmed desorption (TPD) and the morphology of the pre-treated titanium hydride powders using X-ray diffraction analysis (XRD). The results show that it is possible to delay the onset temperature to 489.2 °C and the temperature that corresponds to maximum hydrogen release to 623.9 °C by subjecting a sample of 100 mg to a pre-treatment of 500 °C for 20 minutes.

References

1. Marx J. And Rabiei, A., *Advanced Engineering Materials*, 2017, **19**, 11, 1600776.
2. Patent no. 4713277, USA, (1987).
3. Sandim H et al. (2005). *Materials Research*, **8**, 3, 293-297.
4. L.,Franciska P. et al., *AIP Conference Proceedings*, **1945**, 1, 020071.

Studentų mokslinės konferencijos
„Chemija ir cheminė technologija 2023“ pranešimų medžiaga
ISSN 2538-7332 (online)

Klaipėdos universitetas, Herkaus Manto g. 84, LT 92294 Klaipėda