



Mini-symposium

**Dynamiczna samoorganizacja w chemii
- oscylacyjne reakcje chemiczne**

Program i streszczenia

Polskie Towarzystwo Chemiczne
Oddział w Katowicach

<http://www.ptchem.katowice.us.edu.pl/>

Katowice, 21 marca 2022 r.

Program

13:00 – 13:05 Otwarcie (dr hab. inż. Jacek Nycz, prof. UŚ, przewodniczący Katowickiego Oddziału PTChem; dr hab. Mieczysław Sajewicz, prof. UŚ)

13:05 – 14:05 Geneza i przejawy dynamicznej samoorganizacji w wybranych układach chemicznych i elektrochemicznych (prof. dr hab. Marek Orlik, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, Polska)

Moderator: prof. dr David Hochberg

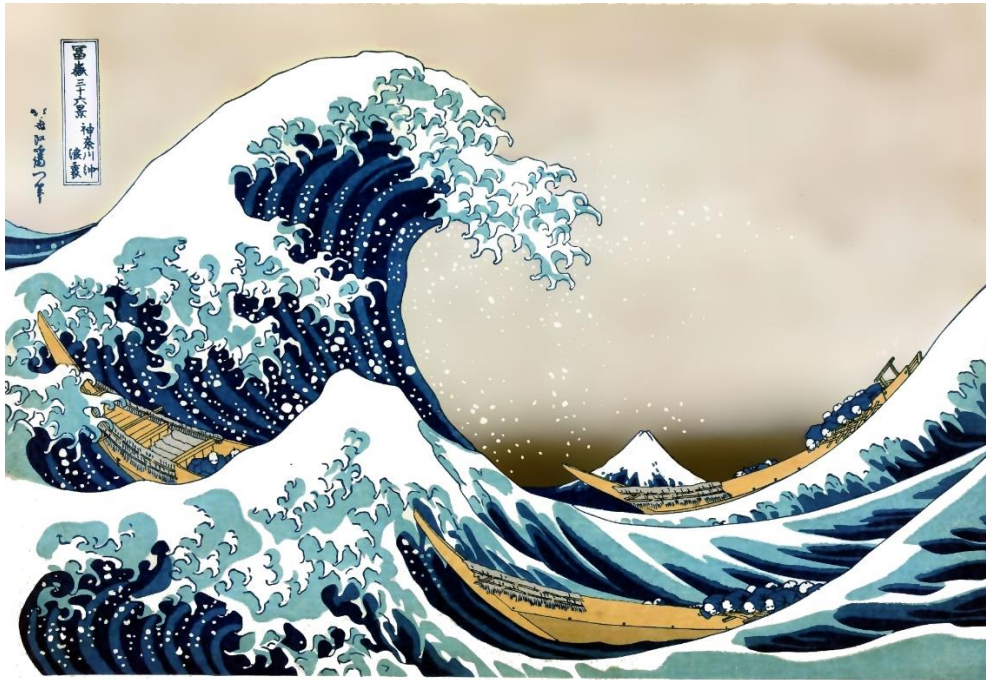
14:05 – 15:05 Chaotyczne oscylacje w hipercyklach chiralnych: Łamanie symetrii lustrzanej i produkcja entropii (prof. dr David Hochberg, Hiszpańska Wyższa Rada Naukowa i Centrum Astrobiologii, Madryt, Hiszpania)

Moderator: prof. dr hab. Marek Orlik

15:05 – 16:05 Oscylacyjne reakcje chemiczne dla zaawansowanej opieki zdrowotnej (dr Katarina Novaković, Wydział Inżynierii, Uniwersytet w Newcastle, Newcastle, Wielka Brytania)

Moderator: prof. emer. dr hab. Teresa Kowalska

16:05 – 16:10 Zamknięcie (dr hab. inż. J. Nycz, prof. UŚ, dr hab. M. Sajewicz, prof. UŚ)



Wielka fala w Kanagawie z widokiem na górę Fudzi (drzeworyt); Hokusai, ok. 1831 r.

CV Prelegentów oraz streszczenia referatów



Prof. Marek Orlik

Prof. dr hab. Marek Orlik jest absolwentem, a obecnie profesorem zwyczajnym Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Jego badania naukowe, prowadzone początkowo pod kierunkiem Prof. Zbigniewa Galusa, dotyczyły zagadnień klasycznej elektrochemii związków kompleksowych i kinetyki szybkich procesów elektrodowych, analizowanych eksperymentalnie i numerycznie, zarówno w macierzystej uczelni, jak i w zespole Prof. Gerharda Gritznera na Uniwersytecie w Linzu (Austria). Następnie prof. Orlik zajął się zagadnieniami nieliniowej dynamiki w procesach elektrodowych i w homogenicznych procesach chemicznych. Jako stypendysta Fundacji Humboldta, w latach 1996-1998 pracował w Instytucie Fritza Habera Towarzystwa Maxa Plancka w Berlinie, w zespole Dr. Karla Doblhofera i Prof. Gerharda Ertla (laureata Nagrody Nobla z chemii w 2007 roku), zajmując się eksperymentalnymi i modelowymi badaniami samoorganizującej się konwekcji elektrohydrodynamicznej. W późniejszym okresie zajmował się badaniami nieliniowych niestabilności (oscylacji i multistabilności) w procesach elektrodowych pseudohalogenkowych kompleksów niklu, a w ostatnich latach głównym przedmiotem badań prof. Orlika jest analiza mechanizmów reakcji oscylacyjnych i źródeł dyssypatywnych struktur czasowo-przestrzennych w reakcjach z udziałem nadtlenu wodoru. Prof. Orlik jest autorem lub współautorem m. in. ok. 60 oryginalnych i przeglądowych prac naukowych, autorem pierwszej w literaturze światowej dwutomowej monografii "Self-organization in electrochemical systems" (Springer, 2012) oraz monografii "Reakcje oscylacyjne – porządek i chaos" (WNT, 1996).

Badania naukowe prof. Orlik łączy z intensywną działalnością edukacyjną na różnych poziomach nauczania chemii, za co został ostatnio uhonorowany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne medalem im. Jana Harabaszewskiego. Poza obowiązkami dydaktycznymi na macierzystym Wydziale jest obecnie Przewodniczącym Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej oraz wieloletnim redaktorem naczelnym czasopisma dla nauczycieli „Chemia w Szkole” Jest członkiem PTChem od 1978 roku. Więcej informacji dostępnych jest pod linkiem:

<http://beta.chem.uw.edu.pl/people/MOrlik/>

Geneza i przejawy dynamicznej samoorganizacji w wybranych układach chemicznych i elektrochemicznych

Mimo niezwykle efektownego przebiegu oscylacyjnych reakcji chemicznych i ogromnego w drugiej połowie XX wieku postępu w zrozumieniu mechanizmów tych procesów, wykazujących ściśle korelacje z podstawami funkcjonowania żywych organizmów, zagadnienia nieliniowej dynamiki wciąż nie mogą znaleźć poczesnego miejsca w edukacji

chemicznej, a w konsekwencji pozostają mało znane społeczności chemików na całym świecie. Nie zmieniła tego nawet Nagroda Nobla z chemii, przyznana w roku 1977 I. Prigogine'owi za "wkład do nierównowagowej termodynamiki, ze szczególnym uwzględnieniem teorii struktur dyssypatywnych". Jedną z przyczyn takiego stanu rzeczy może być interdyscyplinarność tych zagadnień, które wymagają pewnego opisu matematycznego i umiejętności numerycznego modelowania. Ponadto istotą dynamiki nieliniowej jest badanie układów, które na różne sposoby tracą stabilność, co stanowi domenę nieklasycznej kinetyki chemicznej. Na nielicznych chemikach zajmujących się dynamiką nieliniową spoczywa tym bardziej obowiązek informowania o tych fascynujących zjawiskach, co jest celem obecnego wykładu. W pierwszej kolejności zostanie wprowadzone pojęcie stabilności stanu i możliwe przykładowe konsekwencje jej utraty na rzecz innych zachowań. Na przykładzie modelowych mechanizmów reakcji pokazane zostaną jakościowe i ilościowe kryteria dynamiki oscylacyjnej. Dalsza część wykładu poświęcona będzie przeglądowi, badanych w ciągu wielu lat przez autora i współpracowników, wybranych, różnych elektrochemicznych i chemicznych układów dynamicznych, w których obserwowane były spontaniczne oscylacje stanu układu i/lub czasowo-przestrzenne struktury dyssypatywne, z uwzględnieniem ostatnio opublikowanych badań. Na koniec podjęta zostanie próba odpowiedzi na pytanie – czy układ musi być bardzo skomplikowany, aby zachowywać się w złożony, a nawet nieprzewidywalny sposób, co prowadzi wprost do pojęcia chaosu deterministycznego.



Prof. dr David Hochberg

Prof. David Hochberg jest fizykiem teoretycznym, który uzyskał stopień licencjata na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley, a stopnie magistra oraz doktora fizyki na Uniwersytecie w Chicago. Staż podoktorski odbył w Wielkiej Brytanii (Theory Group, Rutherford Appleton Laboratory), w Stanach Zjednoczonych (Bartol Research Institute i Uniwersytet Vanderbilt) i w Hiszpanii (Uniwersytet w Walencji i Autonomiczny Uniwersytet w Madrycie), po czym uzyskał stałe zatrudnienie na stanowisku badawczym w Spanish Science Research Council (CSIC) (Hiszpańska Wyższa Rada Naukowa). Jest także członkiem-założycielem istniejącego od 1999 r. hiszpańskiego Centrum Astrobiologii (Centro de Astrobiología, CAB). Zainteresowania naukowe prof. Davida Hochberga skupiają się m.in. na stosowaniu metod fizyki teoretycznej do szerokiego spektrum problemów z zakresu fizyki cząstek, ogólnej teorii względności oraz do procesów stochastycznych, zachodzących w chemii i fizyce. Aktualne zainteresowania badawcze prof. Hochberga dotyczą termodynamiki nierównowagowej złożonych, nieliniowych układów fizycznych i chemicznych, a w szczególności zjawiska łamania symetrii lustrzanej (mirror symmetry breaking) w układach chemicznych oraz początków homochiralności biologicznej. Prof. Hochberg pełnił funkcję kierownika Grupy Roboczej *Chirality* w ramach COST Action CM0703 i także był członkiem Komitetu Zarządzającego tego przedsięwzięcia. Był on również kierownikiem licznych, krajowych grantów z zakresu teoretycznych i doświadczalnych modeli chemicznych, dotyczących początków homochiralności biologicznej. Aktualnie prof. David Hochberg pełni funkcję kierownika grupy badawczej „Prebiotyczna chemia i fizyka układów złożonych” hiszpańskiego Centrum Astrobiologii (CAB).

Chaotyczne oscylacje w hipercyklach chiralnych: Łamanie symetrii lustrzanej i produkcja entropii

Sieci reakcji katalitycznych, składające się z układów molekularnych powiązanych wzajemnie ścieżkami autokatalizy i katalizy krzyżowej, stanowią podstawowe modele służące do projektowania oraz wyjaśniania procesów ewolucji molekularnej oraz wynikających z niej zjawisk. Ważnym ich przykładem jest pojawienie się w wyniku ewolucji chemicznej homochiralności biocząsteczek. To złamanie symetrii lustrzanej jest wynikiem bistabilności i bifurkacji następującej w sieciach chiralnych replikatorów. Samorzutne

łamanie symetrii lustrzanej (*spontaneous mirror symmetry breaking*, SMSB) wynika z połączeń między hipercyklami, gdy występuje chiralność i enancjoselektywność replikatorów. Do tej pory SMBS ogólnie uważa się za wynik przemian chemicznych prowadzących do powstawania układów skalemicznych lub stabilnych układów chiralnych jako nierównowagowych stanów stacjonarnych (*non-equilibrium steady states*, NESS). W niniejszym wykładzie rozważymy dla odmiany układy chaotyczne, w których nie istnieją stany stacjonarne. Dyssypacja, czyli *produkcja entropii* jest równie chaotyczna jak entropia wymieniana z otoczeniem. Szybkość zmiany całkowitej entropii układu, rządzone przez równanie bilansu entropii, jest również chaotyczna. W wyniku przejścia o charakterze złamania symetrii lustrzanej produkcja entropii uśredniona po czasie ulega zminimalizowaniu w końcowym stanie chiralnym, względem poprzedniego chaotycznego stanu racemicznego. Siły chemiczne ewoluują w czasie w taki sposób, aby obniżyć sumę produkcji entropii i wymiany entropii, co jest zgodne z Ogólnym Kryterium Ewolucji, rozszerzonym na reakcje prowadzone w reaktorach przepływowych z idealnym mieszaniem.



Dr Katarina Novaković

Dr Katarina Novaković, starszy wykładowca (senior lecturer) w dziedzinie inżynierii chemicznej na Wydziale Inżynierii Uniwersytetu w Newcastle, Wielka Brytania, jest czołowym ekspertem w zakresie Oscylacyjnych Reakcji Karbonylacji (Oscillatory Carbonylation Reactions, OCR), przy czym główne jej zainteresowania to: (i) stosowanie tych reakcji do tworzenia inteligentnych materiałów dla nowych technologii z zakresu ochrony zdrowia oraz (ii) inne zastosowania interdyscyplinarne. W roku 1997 dr Novaković ukończyła studia na Uniwersytecie Belgradzkim, uzyskując stopień inżyniera chemika, przy czym specjalizowała się w zakresie technologii chemicznej organicznej oraz inżynierii polimerów. W latach 1997-2000 była zatrudniona w koncernie chemiczno-farmaceutycznym Hemofarm w Serbii. W roku 2000 została doktorantką na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Materiałów Zaawansowanych Uniwersytetu w Newcastle i w roku 2004 uzyskała w tejże uczelni stopień naukowy doktora. W ramach swoich studiów doktorskich specjalizowała się w obszarze modelowania matematycznego oraz symulacji procesów polimeryzacyjnych w wirującym reaktorze tarczowym. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora kontynuowała pracę na Uniwersytecie w Newcastle i rozpoczęła samodzielne badania nad oscylacyjnymi reakcjami karbonylacji. W tym zakresie uzyskała powtarzalne oscylacje zarówno w określonych przedziałach wartości pH, jak i temperatury. Dzięki uzyskanym wynikom badawczym została na okres pięciu lat nagrodzona grantem Career Acceleration Fellowship (CAF2009), przyznany jej przez EPSRC (brytyjską Radę ds. Badań w zakresie Inżynierii i Nauk Fizycznych). Na podstawie uzyskanych w ramach tego stypendium kolejnych rezultatów dr Novaković w roku 2012 pozyskała kolejne finansowanie ze strony EPSRC w formie Developing Leaders Award. W tym czasie rozpoczęła badania poświęcone hydrożelom reagującym na bodźce i tematykę tę wraz ze swoim zespołem rozwija do chwili obecnej, opracowując materiały do wstrzykiwania, materiały wszczepialne i materiały transdermalne. Pomoc finansowa EPSRC pozwoliła jej na stworzenie nowego kierunku w obszarze inteligentnych polimerów i na odkrycie pierwszej na świecie chemicznej reakcji oscylacyjnej z użyciem polimeru jako substratu. Uzyskane wyniki przyczyniły się do przyznania jej w roku 2016 kolejnego grantu EPSRC w obszarze 'Healthcare Technologies Impact', a w konsekwencji do kolejnych, znaczących rezultatów, przy czym zespół kierowany przez dr Katarinę Novaković uzyskał jako kluczowy dowód materiał rytmiczny z

możliwością zastosowań do dostarczania leków bez użycia rąk oraz do mechanoresponywnnej regeneracji tkanek. Aktualne badania dr K. Novaković i jej zespołu dotyczą m.in. tworzenia rusztowań do regeneracji tkanek z wykorzystaniem bioszkieł w formie hydrożeli, a także uzyskiwania materiałów na bazie hydrożeli dla zastosowań immunomodulujących.

Oscylacyjne reakcje chemiczne dla zaawansowanej opieki zdrowotnej

Oscylatory polimerowe funkcjonujące w warunkach laboratoryjnych stanowią całkowicie nową tematykę badawczą, kojarzoną głównie z dwiema grupami naukowymi na świecie, tj. z zespołem kierowanym przez prof. Ryo Yoshidę z Uniwersytetu Tokijskiego oraz z grupą dr Katariny Novaković z Uniwersytetu w Newcastle. W obu grupach zasadniczym celem łączenia oscylacyjnych reakcji chemicznych z nauką o polimerach jest uzyskiwanie użytecznych materiałów oraz urządzeń, które w inny sposób nie mogłyby zostać skonstruowane. Ambitna wizja badaczy prowadzi ich ku opracowaniu materiałów całkowicie samorzutnie oscylujących, imitujących przy tym funkcje życiowe oraz takich, które byłyby zdolne do przenoszenia i dostarczania swojej zawartości w określonym rytmicznym reżimie, a także takich, które byłyby zdolne do wytworzenia środowiska sprzyjającego samoorganizacji komórek do funkcjonalnych tkanek, co mogłoby mieć znaczenie np. w leczeniu tkanki mięśnia sercowego, uszkodzonego w wyniku zawału. W trakcie wykładu przedstawione zostaną wcześniejsze oraz najnowsze osiągnięcia w tym zakresie, dokonane w laboratorium dr Novaković - począwszy od pionierskiego wykorzystania w oscylacyjnych reakcjach chemicznych mono- i wielofunkcyjnych substratów polimerycznych (np. poli(tlenku etylenu) zakończonego alkinem) po ostatnio rozbudowaną rodzinę katalizatorów polimerowych, z powodzeniem stosowanych w układach oscylacyjnych (np. powiązanych z polimerami katalizatorów palladowych). Przeniesienie tych rozwiązań do wszystkich polimerowych układów oscylacyjnych, a następnie do materiałów oscylacyjnych umożliwi zatrzymanie aktywnych substancji chemicznych w swoistym rusztowaniu, co ma kluczowe znaczenie dla zmniejszenia toksyczności i biokompatybilności tych systemów